Band 139 Dezember 1954 Heft 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN
Patentteil **J. REITSTÖTTER**, München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY FEB 1 '55

INHALT

Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz
Feitknecht, W., H. Studer und H. Meyer, Über kolloides Nickelhydroxyd [I. Die Herstellung von Nickelhydroxydsolen verschiedener Teilchengröße] (mit 4 Abb.) . . . 131

Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz
Bédert, W. (Vevey), Über kolloides Nickelhydroxyd [II. Größenverteilung der Teilchen in Solen von Nickelhydroxyd] (mit 8 Abb.) 133

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke AG. Hannover
Hartmann, A., Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid bei erhöhter Temperatur (mit 3 Abb.) . . . 146

Aus dem chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka, Japan
Saito, S. und H. Okuyama, Die Adsorption von Kupfer auf Polyvinylalkohol (mit 5 Abb.) 150

Aus der Kyoto-Universität, Kyoto (Japan)
Sakurada, I., Fasern aus Polyvinylalkohol (mit 6 Abb.) 155

Aus den Chemischen Laboratorien der Lucknow-University, Lucknow, Indien
Bose, A. N. und J. Misra, Zur Viskosität der Systeme: Wasser-propionsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen und Wasser-buttersaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen (Teil III) 163

Aus den Chemischen Laboratorien der Lucknow-University, Lucknow, Indien
Bose, A. N. und J. Misra, Untersuchung der Oberflächenspannung der Systeme: 1. Wasser-propionsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen, 2. Wasser-buttersaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen, 3. Wasser-crotonsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen, 4. Wasser-caprylsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen 165

Fortsetzung 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Aus dem Resources Research Institute, Kawaguchi-Saitama, Japan

Inouye, K., T. Uchibori und T. Katsurai, Über die Beschleunigung der Sedimentation im Gefäß, welches aus zwei Röhren von verschiedenen Durchmessern besteht (mit 3 Abb.) 167

Landt, E. (Berlin), Über die Entropiemethode von Harkins-Jura zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern 170

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Privatlaboratorium Dr. R. Köppen, Bad Salzuflen

Köppen, R., Verzögerung des katalytischen Wasserstoffperoxyd-Zerfalles durch Gifte als Untersuchungsmethodik an Abwässern 172

Stauss, K. (Rosenheim), Krumm gewordene Marmorplatten (mit 1 Abb.) 173

Tagungsberichte

Jäckel, K. (Marburg/L.), Bericht über die Kunststoff-Tagung 1954 [Stuttgart 11. — 15. Oktober] 173

Bücherbesprechungen 176

Referate 179

Berichtigungen

Lode, W. (Leverkusen), Tensoren zur Berechnung großer Formänderungen [Kolloid-Z. **138**, 28 (1954)] 189

Pawlowski, J. (Leverkusen), Über Ausgleichsvorgänge in der Maxwell-Flüssigkeit [Kolloid-Z. **138**, 20 (1954)] 189

Ergänzung

Moll, W. L. H. (Berlin), Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption [Kolloid-Z. **138**, 114 (1954) 189

Autorenregister 190

Sachregister 195

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge und wissenschaftliche Kurzberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstraße 14,** Tagungsberichte, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. Joachim Stauff, Bad Soden/Ts., Waldstraße 25a,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstraße 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 139 | Dezember 1954 | Heft 3

Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz

Über kolloides Nickelhydroxyd

I. Die Herstellung von Nickelhydroxydsolen verschiedener Teilchengröße

Von W. Feitknecht, H. Studer und H. Meyer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. August 1954)

1. *Einleitung*

Vor einiger Zeit haben Feitknecht, Signer und Berger (1, 2) über die Herstellung von Nickelhydroxydsolen durch Peptisation von frischen Fällungen berichtet und die Teilchengröße solcher Sole durch Messung der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung nach Formeln von Peterlin und Stuart berechnet und mit der röntgenographisch ermittelten Teilchengröße verglichen. Es wurde gefunden, daß die Sole einige Zeit auf Siedetemperatur erhitzt werden können, ohne auszuflocken, und daß dabei eine beträchtliche Teilchenvergröberung eintritt.

Anknüpfend an diese Versuche haben wir Nickelhydroxydsole verschiedener Teilchengröße in der Weise hergestellt, daß wir die Peptisation bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Nickelhydroxydkonzentrationen vornahmen (3). Die Teilchengröße wurde elektronenmikroskopisch ermittelt. Durch Auszählen der Teilchen gleicher Größe haben wir auch eine vorläufige Teilchengrößenstatistik durchgeführt. W. Bédert (4) hat unsere Aufnahmen neu und genauer ausgemessen und die Resultate statistisch ausgewertet, worüber er in der folgenden Arbeit berichtet.

2. *Herstellung der Sole*

Die Sole wurde in der früher angegebenen Weise hergestellt, dabei wurde angestrebt, möglichst konzentrierte Sole herzustellen.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß die Peptisation von Nickelhydroxyd bei erhöhter Temperatur wesentlich rascher erfolgt als bei Zimmertemperatur und daß dabei in kurzer Zeit beträchtlich größere Teilchen entstehen. Auf Grund dieser Erfahrungen wurden folgende Versuchsreihen angesetzt.

20 ccm 0,25-m $NiCl_2$-Lösung wurde in einem Zentrifugenglas unter langsamem Rühren (1—2 Umdrehungen pro Sekunde) mit konstanter Tropfgeschwindigkeit mit 21 ccm 0,5-n NaOH versetzt. Nach beendeter Fällung wurde der Niederschlag sofort durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt. Das gallertige Nickelhydroxyd wurde sechsmal mit 80—100 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser durch Zentrifugieren ausgewaschen. Hierauf wurde der Inhalt von zwei Zentrifugengläsern mit wenig Wasser in ein Flüssigkeitsfläschchen gespült. Um ein möglichst konzentriertes Sol zu erhalten, wurde der Niederschlag im Fläschchen nochmals zentrifugiert und das überstehende Wasser abgegossen. Vom gallertigen Niederschlag wurde ein Teil in ein zweites Fläschchen gebracht und auf das 10fache Volumen verdünnt. Analytisch wurde festgestellt, daß die Gallerte 7%, die verdünnte Suspension demnach 0,7% $Ni(OH)_2$ enthielt.

Es wurde je eine Probe von 7% und 0,7% $Ni(OH)_2$ bei 20°, 40° und 57° in einen Thermostaten gestellt und die Peptisation verfolgt. Aus jedem Fläschchen wurden nach 1, 15 und 30 Tagen Proben entnommen und elektronenmikroskopisch untersucht.

Über den Gang der Peptisation wurden folgende Beobachtungen gemacht. Bei 57° wurden beide Proben nach wenigen Stunden klar, waren aber schon nach einem Tag wiederum trübe. Die nach einem Tag festgestellte Teilchengröße entspricht demnach nicht derjenigen nach beendeter Peptisation, sondern die Teilchen sind nachträglich weiter gewachsen.

Bei 40° war die Peptisation etwas langsamer. Nach einem Tag waren die Sole klar und das 7prozentige zeigte ausgesprochene Thixotropie. Nach zwei Tagen begannen diese Sole trüber zu werden und die Thixotropie verschwand allmählich. Nach einem Monat begannen die Sole bei 57° und 40° auszuflocken.

Bei 20° war die Peptisation nach ca. 1 Tag beendet und die Sole klar. Nach zwei Tagen wurde das konzentrierte ebenfalls thixotrop und blieb es längere Zeit. Nach einem Monat war die Thixotropie verschwunden und die Sole begannen sich zu trüben.

Schließlich wurden noch 3 Ansätze gemacht, bei denen die Proben während einem Tag bei 20°, 40° und 57° gehalten und nachher bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, um zu untersuchen, wie rasch die bei erhöhter Temperatur gebildeten größeren Teilchen bei tieferer Temperatur weiter wachsen. Die Konzentration der Sole war in diesen Ansätzen nicht genau gleich, nämlich 2,6% für 20°, 3,8% für 40° und 4,8% für 57°. Die Alterung bei Zimmertemperatur betrug bis 1 Jahr.

3. *Ergebnisse*

Ohne der genauen statistischen Auswertung durch W. Bédert vorgreifen zu wollen, seien einige der wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchung, wie sie sich aus der

qualitativen Betrachtung der Aufnahmen ergeben, hier kurz erwähnt.

1. Die Form der Plättchen ist bei den jungen wie bei den gealterten Solen recht unregelmäßig; einigermaßen regelmäßige Sechsecke, wie sie seinerzeit in dem bei 100° gealterten Sol festgestellt werden konnten, lassen sich nur vereinzelt feststellen.

2. Bei eintägigem Altern werden die Teilchen bei 20° im Mittel wesentlich kleiner als bei 40° und 57° (vgl. Abb. 1 und 2), dagegen ist bei den beiden höheren Temperaturen kein wesentlicher Unterschied de Teilchengröße mehr festzustellen. Die Plätt chendicke läßt sich zwar aus unseren Au nahmen, da sie im allgemeinen, um da Ausmessen des Plättchendurchmesse besser durchführen zu können, nicht b dampft wurden, nicht unmittelbar b stimmen. Aus dem Grauton läßt sie sic aber abschätzen, und man erkennt ohn weiteres aus den Aufnahmen (vgl. Abb. 3 daß sie beträchtlich variiert und daß b

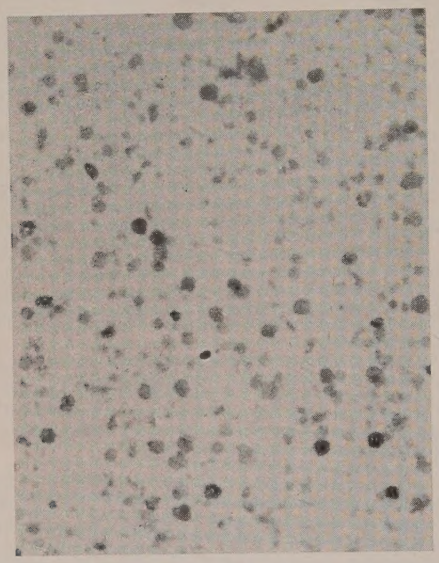


Abb. 1. Nickelhydroxydsole 7%, 15 Tage bei 20° (24 000 x)

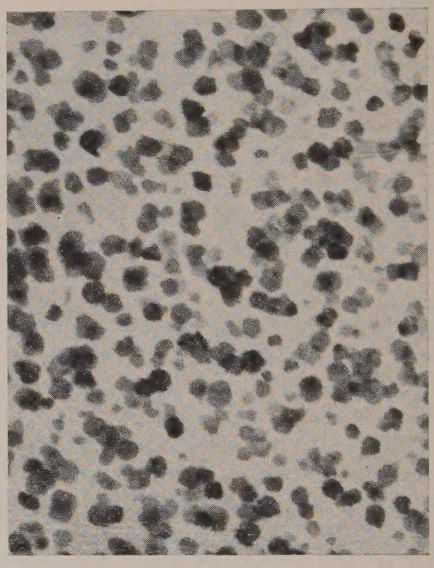


Abb. 3. Nickelhydroxydsole 7%, 1 Jahr bei 20° (24 000 x)

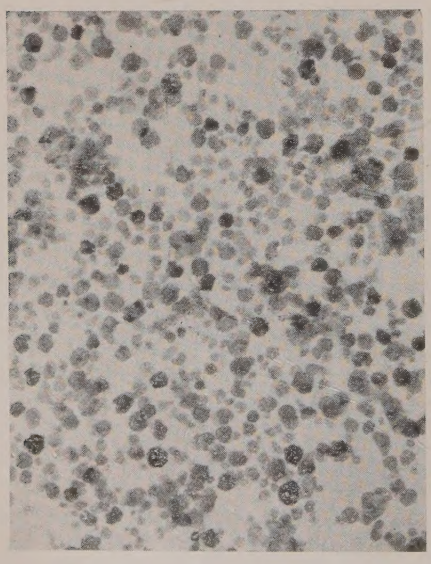


Abb. 2. Nickelhydroxydsole 7%, 1 Tag bei 57° (24 000 x)

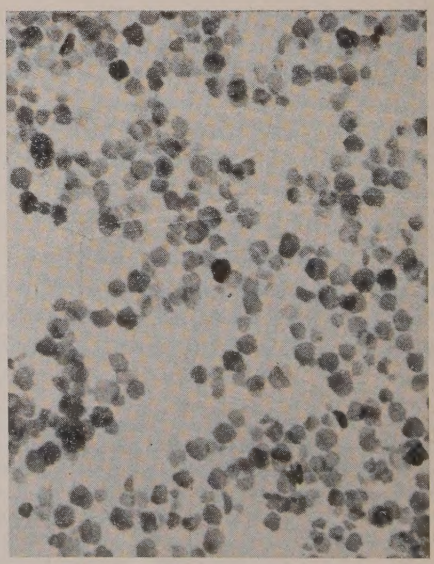


Abb. 4. Nickelhydroxydsole 7%, 30 Tage bei 57° (24 000 x)

gleicher Ausdehnung die Dicke u. U. sehr verschieden sein kann. Die Teilchen sind in den konzentrierten Solen im Durchschnitt etwas größer als in den verdünnten.

3. Beim Altern nimmt sowohl die Ausdehnung wie die Dicke der Teilchen zu. Bei 20° ist dieses Wachstum sehr langsam und ist nach 1 Monat noch nicht beendet. Bei 40° und 57° dagegen findet nach 15 Tagen keine wesentliche Teilchenvergrößerung mehr statt. Das bei Zimmertemperatur gealterte Hydroxyd hat nach einem Jahr ungefähr die gleiche mittlere Teilchengröße wie die 15—30 Tage bei 40° und 57° gealterten (vgl. Abb. 3 und 4). Bei 0,7% bleiben die Teilchen im Durchschnitt etwas kleiner als bei 7%.

Seinerzeit ist festgestellt worden, daß ein während einiger Zeit zum Sieden erhitztes Sol polydispers wird und daß neben kleineren dünnen eine geringere Zahl größerer und vor allem dickerer Teilchen entsteht. Bei den hier besprochenen Versuchen konnte eine solche Polydispersität nicht festgestellt werden.

4. Die durch Peptisation bei höherer Temperatur entstandenen größeren Teilchen wachsen bei Zimmertemperatur nur sehr langsam und sind nach einem Jahr eher etwas kleiner als die Teilchen eines bei Zimmertemperatur peptisierten Soles.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Herstellung von Nickelhydroxydsolen verschiedener Konzentration und mit verschiedener Teilchengröße beschrieben.

Literatur

1) Feitknecht, W., R. Signer und A. Berger, Kolloid-Z. **101**, 12 (1942).
2) Berger, A., Kolloid-Z. **103**, 185 und **104**, 24 (1943).
3) Die Versuche sind schon 1950 durchgeführt worden, inzwischen haben sich auch Longuet-Escard und Mitarbeiter mit der Alterung von Nickelhydroxydsolen befaßt. Vgl.: J. Longuet-Escard und O. Bagno, C. R. **232**, 1205 (1951); O. Bagno, J. Longuet-Escard und A. Mathieu-Sicaud, C. R. **232**, 1350 (1951).
4) Bédert, W., Kolloid-Z. **139**, 133 (1954) (vgl. nachfolgende Arbeit).

Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz

Über kolloides Nickelhydroxyd

II. Größenverteilung der Teilchen in Solen von Nickelhydroxyd

Von W. Bédert (Vevey)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 21. August 1954)

I. Einleitung

Da die Größenverhältnisse der Kolloidteilchen für die Eigenschaften von Kolloidsystemen (Nebel, Staub, Rauch, Emulsionen) von großer Bedeutung sind, liegen hierüber zahlreiche Untersuchungen vor. In den Fällen, wo eine mathematische Darstellung der Untersuchungsergebnisse versucht worden ist, ist das Ergebnis solcher Untersuchungen das, daß sich die Verteilung von Teilchenabmessungen durch Exponentialfunktionen darstellen läßt (Staub, Zerstäubung von Flüssigkeiten, Emulsionen).

Die Vermutung, daß die Aufteilung der Materie in den kolloiden Zustand von gleichen allgemeinen Gesetzen beherrscht wird, aus denen sich solche Verteilungsfunktionen ableiten lassen, ist deshalb gerechtfertigt. Endziel aller Untersuchungen ist daher die Erfassung dieser Gesetzmäßigkeiten, um damit die Aufteilung der Materie zu beherrschen, d. h. die Eigenschaften solcher Systeme nach Wunsch beeinflussen zu können.

Über Systeme, die technisch von größerer Bedeutung sind, wie z. B. Zerstäubungsnebel, in letzter Zeit auch über die Emulsionen, ist schon viel gearbeitet worden.

H. Troesch (1) hat z. B. auf Grund gemeinsam mit dem Autor der vorliegenden Arbeit durchgeführter Untersuchungen Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, welche die Zerstäubung beherrschen. Es fragt sich, ob und inwieweit diese auch für andere Systeme gelten oder sich erweitern lassen.

Über Teilchengrößen hydrophober Sole sind bisher verhältnismäßig wenig Arbeiten durchgeführt worden. Der Grund hierfür wird wohl darin zu suchen sein, daß sich nicht nur die Auswertung der Ergebnisse von Untersuchungen schwieriger gestaltet, sondern daß als Grundlage für eine quantitative Theorie ein besonders umfangreiches Versuchsmaterial nötig sein wird.

Auch in unserem Falle geben die Untersuchungsergebnisse nur Aufschluß über den größten Durchmesser hexagonaler Plättchen. Ob und welche Beziehung zwischen dieser Teilchendimension und der Plättchendicke besteht, ist nicht bekannt, und es werden hierüber spezielle Untersuchungen noch nötig sein. Wir wissen infolgedessen auch nichts über die Verteilung von Volumen, Gewicht und Oberfläche. Wir sind somit nicht in der Lage, in die statistische Behandlung des Aufteilungs- bzw. Entstehungs- oder Wachstumsvorganges eine der Konstanz der Oberflächenenergie des Teilchengemisches analoge Größe (es könnte dies z. B. eine bestimmte Kristalldimension oder ein konstantes Achsenverhältnis sein), an Stelle der Konstanz der Gesamtenergie des Gasgemisches der statistischen Mechanik einzuführen, um so zu einer Entstehungs- oder Wachstumstheorie zu gelangen, wie dies im Falle der Zerstäubung geschehen kann.

Es hat deshalb auch keinen Sinn, durch Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen bezüglich einer einzigen Teilchendimension von Kriställchen gewonnene Verteilungen und deren Gesetzmäßigkeiten mit den Gesetzmäßigkeiten, abgeleitet für Zerstäubungsnebel und Emulsionen, vergleichen zu wollen. Bei diesen steht eine Teilchendimension, weil es sich um Kügelchen handelt, sofort in bekannter gesetzmäßiger Beziehung zu den anderen Größen. Ähnliche Überlegungen führen uns zur Überzeugung, daß auch ein Vergleich mit der Rosin-Rammler-Verteilung wenigstens vorläufig noch unzulässig ist.

Das Rosin-Rammler-Gesetz (2, 3, 4, 5, 6) ist an Hand der Auswertungsergebnisse von Siebanalysen (Kohlenstaub, Zement) abgeleitet worden. Wohl ist in diesem Fall auch eine „gewisse Verteilung" nach Gewicht und bei Kenntnis des spezifischen Gewichtes des untersuchten Materials auch nach Volumen bekannt. Es ist leicht zu ersehen, daß die Ergebnisse einer Siebanalyse weitgehend von der Gestalt des gesiebten Materials abhängig sein werden. Im Falle dünner Plättchen braucht z. B. nicht einmal die als Maschenweite des Siebes angegebene Dimension mit der wirklichen Dimension übereinzustimmen, da auch ein Durchfall in der Diagonalrichtung der Masche sehr gut möglich ist.

Es existieren theoretische Abhandlungen über die Abhängigkeit der Größenverteilungsgesetze der Kristalle von der Kristallisationskinetik von Roginsky bzw. Todes (7—11).

Eine elektronenmikroskopische Untersuchung über die Form und Größenverteilung an Goldsolen ist von B. v. Borries und G. A. Kausche durchgeführt worden (12). Sie fanden, daß die Größenverteilung des Durchmessers der Goldteilchen sehr vollständig der Gaußschen Verteilung (Normalverteilung) entspricht. Die außer dieser Verteilung für die Oberfläche und das Gewicht errechnete Verteilung entsprach weniger gut einer Gaußschen Verteilung.

S. Roginsky und O. M. Todes (loc. cit.) gelangen in ihren theoretischen Ausführungen zum Schluß, daß die primäre Verteilung nach Längen, Oberflächen und Volumina bei freiem Wachstum immer wesentlich von der Gaußschen Verteilung verschieden sein muß und sich dieser nur infolge sekundärer Sammelkristallisations- und Zusammenklebevorgängen nähert.

Untersuchungen an Goldsolen, infolge ihrer reproduzierbaren, sphärischen Teilchen hierfür besonders geeignet, wurden auch durch Hillier und Mitarbeiter (13) durchgeführt. Untersucht wurde unter anderem die Keimbildung und das Wachstum am Na-Citrat-Sol. Basierend auf nicht bewiesene, noch zu überprüfende Annahmen bei der Auswertung der Versuchsergebnisse, wurden die folgenden Resultate erhalten:

Die Keimbildungskurven zeigen, daß die Keimbildung sehr stark temperaturabhängig und der Keimbildungsprozeß lange vor der Bildung kolloiden Goldes beendigt ist. Es wird eine mit Temperaturerhöhung abnehmende Induktionsperiode festgestellt.

Das Studium des Wachstumsprozesses wurde an Hand von in ein Wachstumsmedium (Hydroxylaminchlorid und Gold-III-chlorwasserstoffsäure) gebrachter Kerne, aus dem keine Bildung von kolloidem Gold erfolgen soll, solange nicht Kerne in geringer Zahl eingebracht werden, durchgeführt.

Aus den erhaltenen Verteilungskurven für die Teilchendurchmesser wird abgeleitet, daß das Verhältnis der Teilchendurchmesser (D) während des Wachstums konstant bleibt $\left(\ln\frac{D'}{D} = C\,(t - t')\right)$. Über den Wachstumsprozeß wird eine durch Versuche noch zu bestätigende Hypothese aufgestellt.

Im Chemischen Institut der Universität Bern werden schon seit längerer Zeit Untersuchungen über Sole mit laminardispersen Teilchen, wie Nickel- und Kobalthydroxyd, durchgeführt, die elektronenmikroskopisch gut sichtbare, hexagonale Plättchen bilden (14, 15, 16, 17).

Da die Abmessungsverteilungen in enger Beziehung mit der Bildungskinetik stehen müssen, vermag deren Untersuchung Hinweise über die Bildungsverhältnisse solcher Sole zu geben. Sind diese an Hand weiterer Untersuchungen schon bekannt, so können die Verhältnisse überprüft und Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden. Eine Vertiefung durch Untersuchungen in dieser Richtung erscheint demnach in mehrfacher Hinsicht interessant.

Die ersten derartigen Arbeiten sind an Nickelhydroxydsolen durchgeführt worden. Es ist aber vorgesehen, eingehendere und exakte Untersuchungen mit Kobalthydroxyd durchzuführen, da frühere Arbeiten dieses als geeigneteres Untersuchungsobjekt erscheinen lassen und eine leichtere und bessere Erfassung von Gesetzmäßigkeiten erhofft werden darf.

Frisch gefälltes Nickelhydroxyd hat die Eigenschaft, bei mehrmaligem Auswaschen zu peptisieren. Die nach viermaligem Auswaschen erhaltene Lösung soll am konzentriertesten an Nickelhydroxyd sein (14, 15). Beim Stehen unter Wasser wird der noch nicht peptisierte Niederschlag langsam klar und durchsichtig. Er geht beim Schütteln in ein je nach Konzentration mehr oder weniger stark grün gefärbtes Sol über. Die Zeitdauer der Peptisation wird stark durch die Rührgeschwindigkeit und Temperatur während der Fällung und Peptisation beeinflußt. Die Konzentration der Sole variiert innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Konzentrierte Sole sind thixotrop.

Eine Untersuchung der Peptisation (14, 15) ergab den folgenden Mechanismus für dieselbe:

1. Stadium: Umsetzung des bei der Fällung primär gebildeten basischen Salzes in Hydroxyd, Ordnung von amorphem Material.

2. Stadium: Beschleunigtes Wachstum der Primärteilchen vorzüglich in der Richtung der Plättchenebene. Auflockerung, Aufladung der Teilchen und damit verbundene Quellung, welche viskosimetrisch feststellbar ist.

3. Stadium: Weiteres Teilchenwachstum. Unterbrechung von Kittstellen, Zerfall in Sekundärteilchen kolloider Dimensionen. Damit verbunden ist eine Abnahme der Viskosität.

4. Stadium: Weiteres Wachstum, begleitet von Zerfall der Sekundärteilchen. Weitere Abnahme von Trübung und Viskosität.

Die Peptisation erfolgt somit durch Aufteilung von Gelflocken zu Teilchen kolloider Größe, während, wie wir noch sehen werden, bei der Alterung Wachstum der Teilchen erfolgt. Longuet-Escard und Mitarbeiter (18) gelangen auf Grund des Studiums der 001-Reflexe des Debye-Scherrer-Diagramms von Nickel-Hydroxyd-Solen zu mit Berger nach anderen Methoden gefundenen teilweise übereinstimmenden Untersuchungsergebnissen (Zahl der Plättchenschichten). Weiter wurden die verschiedenen Stadien der Alterung bei Normaltemperatur und höheren Temperaturen elektronenmikroskopisch verfolgt (19). Aus weiteren Versuchsergebnissen schließen die Autoren, daß das Dickenwachstum der Plättchen auf einem Verkleben zweier Partikel beruht (20). In zwei weiteren Arbeiten (21) haben Mering und Longuet-Escard dargetan, daß die Organisation eines Kristallelementes statistisch durch eine Funktion, abgeleitet aus den Messungen der Intensität der Röntgenstreustrahlung, beschrieben werden kann. Die ermittelte Verteilung der Dicken der Teilchen für ein während 1,8 und 15 Tagen in der Kälte gealtertes $Ni(OH)_2$-Sol ergab, daß die Teilchen sich zur Hauptsache aus ein und zwei, sowie drei und vier Elementarschichten aufbauen (22).

Die Untersuchungsergebnisse bezüglich Dickenwachstum sind jedoch nicht vollständig genug, um die gesuchte Beziehung zwischen Plättchendurchmesser und Plättchendicke und damit die Teilchendimension ableiten zu können. Aus den Angaben der Autoren läßt sich eine ungefähre Zunahme des Durchschnittes der Plättchendicke von 2 auf 3,6 Elementarschichten infolge Alterung des Soles während 15 Tagen in der Kälte errechnen. Gleichzeitig wäre nach unseren Untersuchungen der Durchschnitt der Durchmesser in Richtung der Plättchenebene infolge Alterung während 15 Tagen bei 20° C für das 7%-Sol von 486 Å auf 587 Å gewachsen.

Eine Ermittlung der Teilchengrößen bzw. deren Verteilung dürfte einen Einblick in die Aufteilungs- bzw. Bildungsvorgänge und Veränderungen der kolloiden Teilchen bei der Alterung ermöglichen.

Eine erste Untersuchung wurde vorerst über die Alterung von Nickelhydroxyd-Solen durchgeführt mit dem besonderen Ziel der Erfassung des Einflusses von Temperatur, Konzentration und Zeit auf das Teilchenwachstum (23).

II. Das Auswerteverfahren

A. Allgemeines

Das Problem der Auswertung der Untersuchungsergebnisse von Arbeiten im Hinblick auf die Abklärung von Fragen, die mit der Größe der Teilchen zusammenhängen, stellte sich anfänglich z. B. bei der Beurteilung von Brennstoffnebeln. Die Bedeutung der Größe der Teilchen und deren Einheitlichkeit für die Eigenschaften dieser Systeme wurde sofort erkannt. Später tauchten analoge Fragen beim Studium der Pulver und Staube auf.

Von Bedeutung war vorerst eine günstige Darstellung der Untersuchungsergebnisse an solchen Systemen, die eine zweckmäßige Beurteilung und Charakterisierung gestattet und das Auffinden von Gesetzmäßigkeiten erleichtert.

Hierzu werden die Versuchsergebnisse allgemein als sogenannte Kennlinien dargestellt. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem wird der Anteil der Teilchenzahl, des Gewichtes, des Volumens bzw. der Oberfläche in Prozent als Ordinate aufgetragen (in Prozent, um von der Zahl der ausgemessenen Teilchen unabhängige Angaben der Zahlenwerte zu erhalten) für die Teilchen, deren Durchmesser gerade größer als kleiner ist als die durch den Abszissenpunkt gekennzeichnete Teilchengröße. Je steiler diese „Integrallinien" verlaufen, umso einheitlicher ist die Teilchengröße im untersuchten Teilchengemisch.

Andererseits werden durch Auftragen der bestimmten Teilchendurchmessern (Abszisse) zukommenden Teilchenzahlen, Gewichtsanteile, Volumenanteile, Oberflächenanteile usw. (Ordinate) in % charakteristische Verteilungskurven, sogenannte Häufigkeitskurven, erhalten. Sie sind die Steigungskurven der Kennlinienfunktion.

Im vorliegenden Falle handelt es sich um die Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen bei 7000—10 000facher Vergrößerung und einer Nachvergrößerung auf das 50 000fache. Die Auswertung erfolgte durch Ausmessen des größten Durchmessers in der Plättchenebene der Einzelteilchen und Auszählen der auf bestimmte Intervalle (100 Å) entfallenden Teilchenzahlen.

Das Ergebnis in unserem Falle sind Summenlinien der Teilchenzahlen. Diese werden in Diagrammen dargestellt, und die denselben entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabellen zusammengefaßt. Es wird der Anteil der Zahl der Teilchen in % der Gesamtteilchenzahl erhalten, deren Durchmesser gerade kleiner ist als der der angegebenen Teilchengröße entsprechende.

Die Ausmessung einzelner Aufnahmen zur Gewinnung dieser Zahlenwerte oder Linien gestaltete sich u. U. sehr schwierig. Für einen Teil der Aufnahmen — vor allem derjenigen von jungen Solen — erwies sich eine Ausmessung als praktisch unmöglich, da die Teilchen zu dünn waren, um kontrastreiche Bilder zu geben. In einigen Fällen wurden die ganzen Aufnahmen ausgemessen, in anderen wurden Bezirke (meist rechteckförmig) abgegrenzt, innerhalb derer sämtliche Teilchen berücksichtigt wurden.

Unbeschattete Aufnahmen erwiesen sich für die Auswertung geeigneter. Bei Präparaten mit kurzer Alterungsdauer und niedriger Temperatur hingegen mußten auch Aufnahmen beschatteter Präparate ausgemessen werden, da bei den unbeschatteten die Kontraste wegen der geringen Plättchendicke zu klein waren. Hier gestaltete sich eine Auswertung besonders schwierig.

B. Reproduzierbarkeit des Auswertverfahrens: Prüfung der erhaltenen Statistiken

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Ausmessens und

Tabelle 1

Reproduzierbarkeit des Auswertverfahrens

Summenlinienwerte aus den Aufnahmen für die Präparate:

Größter Teilchen ∅ in Å	7%-Sol, 57° C, 1 Tag				7%-Sol, 20° C, 15 Tage				7%-Sol, 57°C, 30 Tage			7%-Sol, 40°C, 15 Tage			0,7%-Sol, 40° C, 1 Tag		
	Person A	Person B	Neuauf-nahme	Mittel	Person A	Person B	Neuauf-nahme	Mittel	Person A	Person B	Mittel	Person A	Person B	Mittel	Person A	Person B	Mittel
100					0	0	0	0							0	0	0
200	0	0	0	0	2,94	2,19	3,70	2,94							6,05	8,0	7,03
300	0,52	0,84	0,98	0,78	11,76	7,89	12,40	10,68							15,35	21,32	18,34
400	4,19	5,91	5,85	5,31	25,0	18,86	25,59	23,15	0		0				30,70	36,65	33,68
500	13,61	14,35	14,33	14,08	39,22	32,45	40,69	37,45	0,84	0	0,42	0	0	0	49,30	55,30	52,30
600	25,66	27,43	25,72	26,25	55,11	49,55	58,09	54,25	2,94	2,07	2,50	2,48	2,87	2,68	65,11	70,30	67,70
700	40,84	43,45	38,42	40,88	69,33	65,33	72,85	69,17	5,46	5,80	5,62	7,45	7,46	7,46	79,99	82,97	81,48
800	57,59	61,60	56,0	58,35	81,09	80,23	83,66	81,64	9,66	11,19	10,41	13,04	13,78	13,41	91,15	93,64	92,39
900	72,25	74,25	71,95	72,77	88,93	89,45	90,78	89,72	18,90	20,74	19,81	20,49	21,83	21,16	97,20	98,31	97,75
1000	82,20	83,12	84,0	83,06	94,32	94,73	96,05	95,03	29,41	31,94	30,66	31,05	32,73	31,89	99,53	99,64	99,58
1100	91,10	91,56	91,16	91,23	98,24	97,80	98,95	98,33	43,28	45,22	44,23	42,85	45,95	44,40	100	100	100
1200	96,86	97,47	97,02	97,07	99,61	99,56	99,74	99,67	58,41	59,74	59,05	56,51	59,75	58,13			
1300	99,48	99,58	99,64	99,52	100	100	100	100	76,48	75,92	76,17	71,42	75,25	73,33			
1400	100	100	100	100					89,09	87,94	88,48	83,84	86,75	85,29			
1500									96,23	97,07	97,62	93,78	94,23	94,0			
1600									99,59	99,56	99,57	98,13	97,68	97,90			
1700									100	100	100	100	100	100			
1800																	

Auszählens der Teilchen an Hand der Aufnahmen erfolgte durch Auswerten unabhängiger Auszählungen derselben Aufnahmen durch zwei Personen, sowie durch Auswerten mehrmaliger Auszählungen verschiedener Aufnahmen desselben Präparates durch dieselbe Person.

Weiter wurden unterschiedliche Gesamtteilchenzahlen ausgemessen. Die Auswahl der zu dieser Prüfung verwendeten Aufnahmen wurde so getroffen, daß praktisch der Bereich aller vorkommenden Teilchendurchmesser erfaßt worden ist.

Die diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 und im Diagramm Nr. 1 zusammengefaßt. Das Ergebnis ist eine den Verhältnissen entsprechende sehr gute Reproduzierbarkeit des Auswertverfahrens.

In Tabelle 2 sind die für die verschiedenen Auswertungen errechneten Durchschnitte und Streuungen zusammengestellt.

Als Durchschnitt ($\bar{X}$) wird das arithmetische Mittel der Einzelwerte einer Statistik bezeichnet.

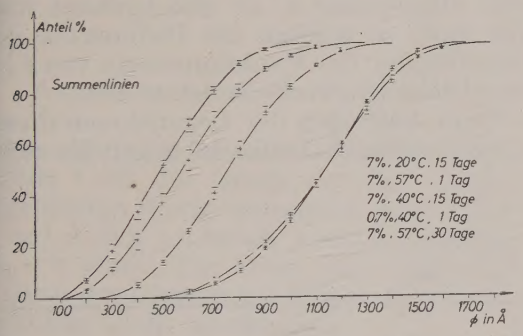


Abb. 1. Reproduzierbarkeit des Auszählens. Abweichung maximale vom Mittelwert

Streuung oder Dispersion (s oder σ) wird die mittlere quadratische Abweichung der Einzelwerte vom Durchschnitt genannt. Den Werten aus den Teilchengrößenstatistiken für ein mehrmaliges Ausmessen derselben Aufnahme oder neuer Aufnahmen desselben Präparates sind die mittleren Fehler der Durchschnitte und der wahrscheinliche Wert des Fehlers der Dispersion beigefügt. Die letzteren Zahlen liegen zwischen $\pm$ 12 und $\pm$ 21 bzw. $\pm$ 8 und $\pm$ 15.

Obschon sich die Auswertung der Aufnahmen über das ganze Gebiet der vorkommenden Teilchengrößen erstreckt, sind die Abweichungen entsprechender Teilchenstatistiken voneinander und der aus diesen errechneten Durchschnitte und Streuungen nicht groß.

Tabelle 2

Reproduzierbarkeit des Auswertverfahrens

(Durchschnitte, Streuungen, mittlerer Fehler der Durchschnitte und wahrscheinlicher Wert des Fehlers der Dispersion für verschiedene Messungen)

Bezeichnung des Präparates und der Werte	Ausmessungen		
	Person A	Person B	Andere Aufnahme desselben Präparates
7%-Sol, 57° C, 1 Tag			
Durchschnitte	765 ±16	750 ±15	766 ±13
Streuungen	230 ±12	231 ±11	231 ± 9
(Teilchenzahlen)	(191)	(237)	(307)
7%-Sol, 20° C, 15 Tage			
Durchschnitte	587 ±17	603 ±15	586 ±13
Streuungen	240 ±12	232 ±11	249 ± 9
(Teilchenzahlen)	(204)	(228)	(379)
7%-Sol, 57° C, 30 Tage			
Durchschnitte	1119 ±16	1114 ±16	—
Streuungen	240 ±11	243 ±11	—
(Teilchenzahlen)	(238)	(241)	—
7%-Sol, 40° C, 15 Tage			
Durchschnitte	1128 ±21	1112 ±20	—
Streuungen	264 ±15	261 ±14	—
(Teilchenzahlen)	(161)	(174)	—
0,7%-Sol, 40° C, 1 Tag			
Durchschnitte	515 ±14	484 ±12	—
Streuungen	206 ±10	204 ± 8	—
(Teilchenzahlen)	(215)	(300)	—

Für alle unsere qualitativen Teilchengrößenstatistiken entfallen zwei Drittel der Häufigkeiten der Teilchenzahlen in die Streuung der Durchschnitte. Diese scheinen deshalb die Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu befriedigen, d. h. sie scheinen einwandfrei zu sein.

Die Prüfung der Durchschnitte, erhalten auf Grund wiederholter Auswertungen desselben Präparates oder bei der Auswertung anderer Aufnahmen desselben Präparates, ergibt, daß Unterschiede, wie sie für die Werte der vorliegenden Durchschnitte gefunden worden sind, so häufig erwartet werden müssen, daß diese als nicht von Bedeutung zu betrachten sind. Die Übereinstimmung der Statistiken ist also genügend bzw. gesichert.

Es fragt sich, ob auch die Unterschiede der Teilchengrößen bzw. deren Durchschnitte, die bei verschieden hergestellten Präparaten gefunden werden, gesichert sind. Ist z. B. eine Teilchenvergrößerung infolge Alterung eines 7%-Soles bei 20° C während 15 Tagen, gegeben durch die Zunahme des Durchschnittes von 486 Å auf 587 Å reell oder zufällig? Ist der Unterschied der Durchschnitte für die Präparate 7%-Sol, 20° C, 15 Tage (587 Å) und 7%-Sol, 57° C, 1 Tag (765 Å) statistisch gesichert? Die rechnerische Überprüfung der Unterschiede im Wert der in Frage stehenden Durchschnitte ergibt in diesem Falle, daß derartige Unterschiede so selten zu erwarten sind, daß die Durchschnitte als voneinander verschieden be-

wertet werden müssen. Sie sind also gesichert, und die Statistiken, aus denen sie ermittelt worden sind, sind unterschiedlich.

C. Mathematische Formulierung der Versuchsergebnisse

a) Summenlinien

Um Gesetzmäßigkeiten, die zu solchen Verteilungsfunktionen führen, besser erfassen zu können, kann es nützlich sein, die für die Abmessungen der Teilchen erhaltenen Verteilungskurven mathematisch darzustellen.

Die Betrachtung der „Summenlinien" für die Verteilung des größten Durchmessers der Teilchen läßt vermuten, daß diese sich durch eine Funktion

$$y = 100 - \frac{100}{f(x) + 1}$$

darstellen lassen sollte.

Der Ausdruck $\frac{100}{f(x)+1}$ stellt hierbei die Zahl der Teilchen in Prozent dar, deren Durchmesser größer ist als die dem Abszissenwert entsprechende Teilchengröße. Wir wollen ihn mit y_1 bezeichnen. Durch Einsetzen der experimentell gefundenen y_1-Werte in den obigen Ausdruck sollten daher Zahlenreihen erhalten werden, aus denen sich die entsprechenden Werte für $f(x)$ gemäß der Beziehung

$$f(x) = Y = \frac{100 - y_1}{y_1}$$

errechnen lassen.

Nehmen wir z. B. die aus den Aufnahmen der Präparate 7%-Sol, 57° C, 1 Tag und 7%-Sol, 20° C, 15 Tage erhaltenen Mittelwerte für unsere Summenlinien, so bekommen wir für $Y = f(x)$ eine Zahlenreihe, die eine geometrische Reihe darzustellen scheint (Siehe Tabelle 3).

Der Quotient der Glieder der Reihe hat praktisch den konstanten Wert von 2. Nur die Quotienten aus den Anfangs- und Endgliedern der Reihe weichen vom Werte 2 ab.

Diese Endglieder sind sehr unsicher, weil sie meist nur auf der Ausmessung von 1 bis 2 Teilchen basieren. Je nach der Zuordnung zur einen oder anderen Klasse beim Auszählen können sofort große Fehler entstehen. Abweichungen sind deshalb hier zu erwarten.

$f(x)$ sollte demnach in der Form ab^x dargestellt werden können, wobei b den Wert ~ 2 hat und x den größten Teilchendurchmesser in $\frac{\text{Å}}{100}$ darstellt.

Wenn $f(x)$ der Exponentialfunktion ab^x oder allgemeiner $a \cdot e^{nx}$ gleichgesetzt werden darf, so müssen die Differenzen der Logarithmen der Funktionswerte von $f(x)$ für gleiche Intervalle konstant sein.

Beim Auftragen der Logarithmen dieser Funktionswerte (Ordinate) gegen die zuge-

Tabelle 3

Werte für $f(x) = Y = \frac{100 - y_1}{y_1}$

Bezeichnung des Präparates	1. Glied	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
7%-Sol, 57° C 1 Tag	0,78 / 99,22 =0,0079	5,31 / 94,64 =0,0568	14,08 / 89,92 = 0,164	26,25 / 73,75 = 0,356	40,58 / 59,12 = 0,692	58,35 / 41,65 = 1,40	72,77 / 27,23 = 2,67	83,06 / 16,94 = 4,90	91,23 / 8,77 =10,40	97,07 / 2,93 =33,1	99,52 / 0,48 = 207
7%-Sol, 20° C 15 Tage	2,94 / 97,06 =0,0303	10,68 / 89,32 =0,12	23,15 / 76,85 = 0,31	37,45 / 62,55 = 0,599	54,25 / 45,75 = 1,185	69,17 / 30,83 = 2,24	81,64 / 18,34 = 4,45	89,72 / 10,28 = 8,73	95,03 / 4,97 =19,2	98,33 / 1,67 =58,8	99,67 / 0,33 = 320

Werte für den Quotienten aus den Gliedern $\frac{(A\,n)}{(A\,n-1)}$ (n = Gliederzahl)

Bezeichnung der Glieder	(2)/(1)	(3)/(2)	(4)/(3)	(5)/(4)	(6)/(5)	(7)/(6)	(8)/(7)	(9)/(8)	(10)/(9)	(11)/(10)	
7%-Sol, 57° C 1 Tag	$\sim$ 7	$\sim$ 2,5	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 3	$\sim$ 6	
7%-Sol, 20° C 15 Tage	$\sim$ 4	$\sim$ 2,5	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 2	$\sim$ 3	$\sim$ 5	

örigen Werte für den größten Teilchen-urchmesser in $\frac{Å}{100}$ (Abszisse) sollten so-nit Geraden resultieren.

Die Ergebnisse für 6 Teilchenstatistiken, elche das ganze Gebiet der vorkommen-en Teilchengrößen umfassen, sind in Diagramm Abb. 2 zusammengestellt. Die usammenstellung zeigt, daß die genannte edingung erfüllt ist. Die erhaltenen Ge-aden haben mit Ausnahme derjenigen für ie Statistik 7 %-Sol, 20 °C, 1 Tag — welche uf dem Untersuchungsergebnis einer chwer auswertbaren Aufnahme basiert —, lle dieselbe Neigung.

Somit läßt sich $f(x)$ in der Form ab^x der allgemeiner $a \cdot e^{nx}$ darstellen.

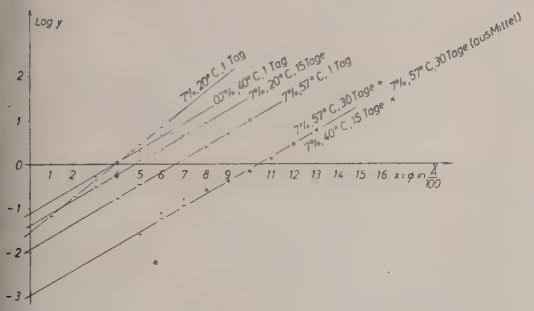


Abb. 2. Log $f(x)$; $f(x) = ab^x$ oder ae^{nx}

Wie ersichtlich ist und an Hand der in der Tabelle 3 für die Quotienten der Glieder aufgeführten Werte vermutet werden konn-e, hat b den praktisch konstanten Wert von ~ 2 (1,96). Der Wert von a läßt sich an Hand des Diagramms Abb. 2 oder durch Rechnung leicht bestimmen.

Die aus den experimentell gefundenen Teilchenstatistiken ermittelten „Summen-linien" lassen sich somit durch die Ex-ponentialfunktionen:

$$y = 100 - \frac{100}{ab^x + 1} \quad \text{oder} \quad 100 - \frac{100}{a\,e^{nx} + 1} \qquad [1]$$

darstellen.

b) *Verteilungskurven für die Häufigkeit*

Die Häufigkeit, mit der ein Teilchen bestimmten Durchmessers auftritt, läßt sich aus den Summenlinien ableiten. Die Verteilungskurven der Häufigkeit bestimmter Durchmesser werden dargestellt durch die abgeleitete Funktion der Summenlinien, also durch die Ausdrücke

$$\frac{d\left(100 - \frac{100}{ab^x + 1}\right)}{dx} = \frac{100\,a \cdot b^x \ln b}{(1 + ab^x)^2} \quad \text{und} \quad \frac{d\left(100 - \frac{100}{a\,e^{nx} + 1}\right)}{dx} = \frac{n\,a\,e^{nx} \cdot 100}{(a\,e^{nx} + 1)^2} \qquad [2]$$

Aus [2] ergibt sich das Maximum einer Verteilungskurve für die Häufigkeit der Teilchendurchmesser zu $\left(x \text{ in } \frac{Å}{100}\right)$

$$x = \frac{ln\left[\frac{1}{a}\left(\frac{2}{ln\,b} - 1\right)\right]}{ln\,b} = \frac{\log\left[\frac{1}{a}\left(\frac{0{,}8686}{\log b} - 1\right)\right]}{\log b} \qquad [3]$$

In der Tabelle 4 sind die aus den Versuchsdaten ermittelten Werte für $f(x)$ den entsprechenden durch Berechnung nach der Exponentialfunktion erhaltenen Werten für 4 Statistiken gegenübergestellt.

Tabelle 5 enthält die Gegenüberstellung der Werte für die Häufigkeit des größten Teilchendurchmessers direkt ausgezählt mit den entsprechenden, nach den Formeln 2 errechneten Häufigkeitswerten für 3 Teilchenstatistiken. Sie enthält weiter die aus 5 Teilchenstatistiken nach Formel [3] ermittelten Maxima.

Die Übereinstimmung der Daten ist auch hier eine sehr gute.

III. Einfluß der Sol-Konzentration, der Temperatur und der Zeitdauer der Alterung auf die Teilchengröße der Nickelhydroxyd-Sole

1. Allgemeines

Die Ergebnisse sind in Tabellen und Diagrammen zusammengestellt. Die Tabelle 6 enthält die Summenwerte (% Gesamtteilchenzahl) für bestimmte Teilchendurchmesser. In Tabelle 7 sind die arithmetischen Mittel der Teilchengrößenstatistiken (gemessen wurde der größte Durchmesser eines Teilchens) für den größten Durchmesser eines Plättchens bzw. die Durchschnitte und deren Dispersionen zusammengestellt.

Die Tabelle 6 ist in den Diagrammen 3—6 graphisch ausgewertet (Darstellung als Summenlinien, mit Ausnahme von Diagramm Abb. 5, in dem der Zeit- und Temperatureinfluß zur Illustration in Form von Verteilungskurven für die Häufigkeit dargestellt wird).

Obwohl die Sole auf Elektrolyte empfindlich sind, ein Arbeiten unter Ausschluß von Kohlensäure praktisch unmöglich ist und die Reproduzierbarkeit der Sole nicht überprüft wurde, lassen sich an Hand der Versuchsergebnisse doch bestimmte Aussagen machen.

Tabelle 4

Summenlinienwerte und Werte für $f(x)$ ermittelt aus den Versuchsdaten und berechnet nach der Exponentialfunktion

Statistik 7%-Sol, 20° C, 1 Tag				Statistik 7%-Sol, 20° C, 15 Tage				Statistik 7%-Sol, 57° C, 1 Tag				Statistik 7%-Sol, 57° C, 30 Tage			
$f(x)$		$y_1 = \frac{100}{ab^x + 1}$		$f(x)$		$y_1 = \frac{100}{ab^x + 1}$		$f(x)$		$y_1 = \frac{100}{ab^x + 1}$		$f(x)$		$y_1 = \frac{100}{ab^x + 1}$	
gefunden berechnet		gefunden berechnet		gefunden berechnet		gefunden berechnet		gefunden berechnet		gefunden berechnet		gefunden berechnet		gefunden berechnet	
n. Versuchs-daten	$f(x)$ $0.029 \cdot 2.50^x$	n. Versuchs-daten	$y_1 = \frac{100}{0.629 \cdot 2.5^x + 1}$	n. Versuchs-daten	$f(x)$ $0.04 \cdot 1.96^x$	n. Versuchs-daten	$y_1 = \frac{100}{0.04 \cdot 1.96^x + 1}$	n. Versuchs-daten	$f(x)$ $0.012 \cdot 1.96^x$	n. Versuchs-Daten	$y_1 = \frac{100}{0.012 \cdot 1.96^x + 1}$	n. Versuchs-daten	$f(x)$ $0.00095 \cdot 1.96^x$	n. Versuchs-daten	$y_1 = \frac{100}{0.00095 \cdot 1.96^x + 1}$
0,065	0,07	93,85	93,9	0,03	0,078	97,06	93	0,08	0,05	99,22	95,3	0,004	0,015	99,58	98,0
0,204	0,18	83,08	84,7	0,12	0,154	89,32	86,9	0,06	0,09	94,15	91,8	0,0256	0,027	97,50	97,2
0,444	0,45	69,23	68,9	0,31	0,31	76,85	76,5	0,167	0,176	85,67	85,2	0,059	0,054	94,38	94,3
1,24	1,15	44,61	46,5	0,599	0,592	62,55	62,8	0,346	0,347	74,28	74,3	0,116	0,106	89,59	87,8
2,82	2,86	26,15	25,9	1,185	1,158	45,75	46,3	0,692	0,682	61,56	59,5	0,247	0,21	80,19	81,5
7,12	7,08	12,30	12,35	2,24	2,26	30,83	30,7	1,40	1,33	44,0	42,9	0,442	0,41	69,34	69,4
(31,5)	(18)	(3,1)	(5,27)	4,45	4,44	18,34	18,36	2,56	2,52	28,05	28,4	0,794	0,80	55,77	53,8
				8,73	8,72	10,28	10,28	5,24	5,13	16,0	16,3	1,44	1,55	40,95	37,6
				19,2	17,3	4,97	5,5	10,35	10,07	8,84	9,02	3,19	3,22	23,23	23,2
				(58,8)	(29,7)	(1,67)	(3,2)	(33)	(20)	(2,98)	(5)	(7,6)	(6,3)	(11,5)	(13,3)

Mit Erhöhung der Temperatur, Konzentration und Zeitdauer der Alterung erfolgt eine Verschiebung der Summenlinien in der Richtung größerer Teilchendurchmesser, was ein Wachstum des größten Durchmessers der Plättchen anzeigt, das auch in der Zunahme der berechneten Durchschnitte zum Ausdruck kommt.

2. Frisch peptisierte Sole 1 Tag alt

Betrachten wir zuerst die 7%-Sole. Die Temperaturerhöhung hat hier ein Wachstum der Teilchendurchmesser zur Folge. Dieses ist besonders ausgeprägt für die Erhöhung der Temperatur von 20° C auf 40° C. Die Steigerung der Temperatur von 40° auf 57° C bewirkt nur noch eine kleine Änderung. Wie an Hand der nachstehenden Tabelle und der Kurven in Diagramm Nr. 5 ersichtlich ist, haben die frisch peptisierten, einen Tag alten Sole für alle Temperaturen eine Verteilung der Häufigkeit für den größten Plättchendurchmesser, die sich in einem Steilabfall der Kurven in der Richtung gegen kleinere Durchmesser hin äußert. Dieser Abfall ist geringer für das 57° C-Sol. Beachtenswert ist, daß für die 40° C- und 57° C-Sole keine Teilchen von einem Durchmesser kleiner als 200 Å mehr gefunden werden können, wie das für das 20%-Sol noch der Fall ist.

Für die einen Tag alten 0,7%-Sole haben wir nur die Auswertung für das 40° C-Sol. Vom 20° C-Sol 7% unterscheidet sich dieses Sol durch seine größere Variationsbreite (100 — 900 Å für das 20° C-Sol 7%, 100 bis 1100 Å für das 40° C-Sol, 0,7%). Der Teilchendurchmesser von 100 — 200 Å ist im Gegensatz zu den 7%-Solen hier noch vertreten. Der größte Plättchendurchmesser ist kleiner für das Sol niedrigerer Konzentration, was in den Durchschnitten von 740 Å für das 7%-Sol und in

Tabelle 5

Die durch Auszählung und Rechnung ermittelten Werte für die Häufigkeiten und Maxima der Verteilung der Teilchendurchmesser

%-Sol, 20° C, 1 Tag		7%-Sol, 20°C, 15 Tage		7%-Sol, 57° C, 1 Tag	
Häufigkeitswerte		Häufigkeitswerte		Häufigkeitswerte	
aus-gezählt	be-rechnet	aus-gezählt	be-rechnet	aus-gezählt	be-rechnet
6,15	5,6	2,94	4,5	0,78	0,64
10,77	11,85	7,74	7,8	4,53	5,2
13,85	19,6	12,47	12,3	8,77	8,6
24,62	22,8	14,30	15,7	12,17	12,95
18,46	17,55	16,80	16,7	14,63	15,8
9,23	9,95	14,92	14,3	17,47	16,7
3,07	4,57	12,49	10,05	14,42	13,7
		8,06	7,73	10,29	9,7
		5,31	3,6	8,17	7,1
		3,30	2,1	5,84	4,0

Maxima		
Präparat	ausgezählt	berechnet
7%-Sol, 20° C, 1 Tag	zwischen 4 u. 5	zwischen 4 u. 5 (4,1)
7%-Sol, 20°C, 15 Tage	zwischen 5 u. 6	zwischen 5 u. 6 (5,75)
7%-Sol, 57° C, 1 Tag	zwischen 7 u. 8	zwischen 7 u. 8 (7,55)
0,7%-Sol, 40° C, 1 Tag	zwischen 4 u. 5	zwischen 4 u. 5 (4,85)
7%-Sol, 57° C, 30 Tage	zwischen 12 u. 13	zwischen 11 u. 12 (11,4)

einem solchen von 515 Å für das 0,7 %-Sol zum Ausdruck kommt.

3. Das Teilchenwachstum bei der Alterung

Bei 20° C erfolgt ein gleichmäßiges Teilchenwachstum während der ganzen Alterungsperiode von 30 Tagen bzw. einem Jahr. Bei 40° C und 57° C erfolgt nach 15 Tagen kein Teilchenwachstum, d. h. keine wesentliche Verschiebung der Summenlinien mehr. Es wird ein Grenzwert für den größten Durchmesser in der Plättchenebene, der bei 1100—1200 Å liegt, erreicht. Dieser Grenzwert wird auch bei der Alterung während eines Jahres (20° C-Sol) nicht überschritten. Es findet offenbar mit fortschreitender Alterung Ausflockung statt, welche die Teilchengröße begrenzt (nach 15 Tagen).

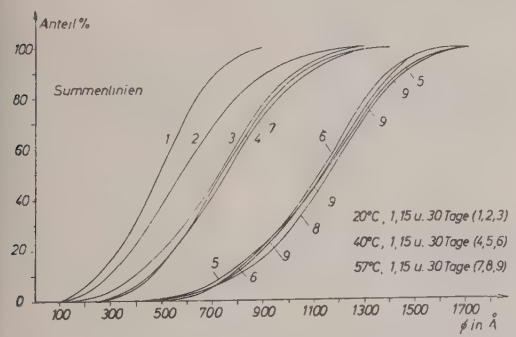


Abb. 3. Einfluß von Temperatur und Zeit. 7 % — Sole

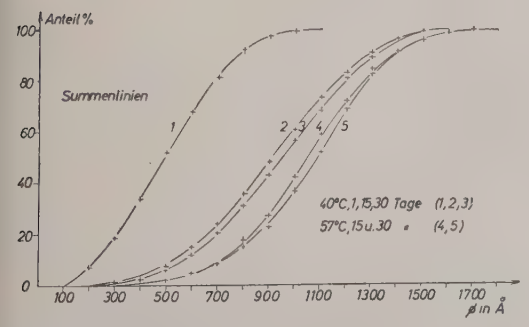


Abb. 4. Einfluß von Temperatur und Zeit. 0,7 % — Sole

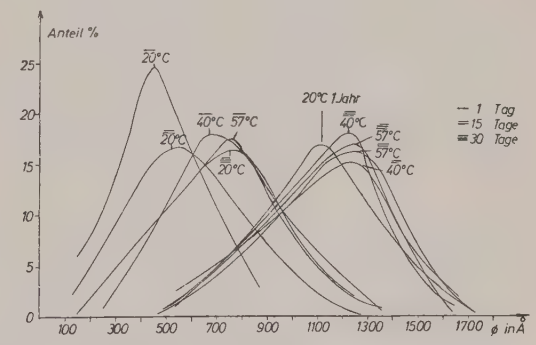


Abb. 5. Einfluß von Temperatur und Zeit. 7 % — Sole
Dargestellt als Verteilungskurven für die Häufigkeit

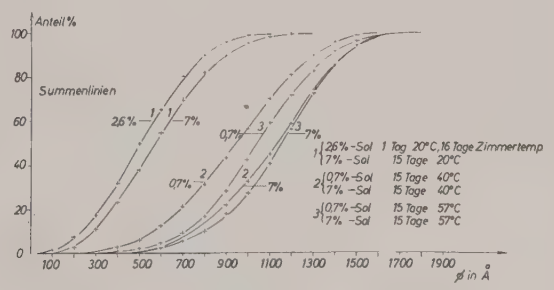


Abb. 6. Einfluß der Konzentration.

Tabelle 6

Summenlinienwerte 7%-Sole und 0,7%-Sole

Alterungsdauer

Größter Teilchen-Ø in Å	1 Tag						15 Tage						30 Tage					
	Temperatur						Temperatur						Temperatur					
	20° C		40° C		57° C		20° C		40° C		57° C		20° C		40° C		57° C	
	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol	7%-Sol	0,7%-Sol
100	0	Auswertung unsicher	0	0	0	Auswertung unmöglich	0	Auswertung zweifelhaft					0	Auswertung unmöglich				
200	6,15		0	7,03	0		2,94	0					0,46					
300	16,92		1,37	18,34	0,78		10,68	0,75		0			3,70			0		
400	30,77		5,48	33,68	5,31		23,15	3,73		0,55		0	10,64			0,94		
500	55,39		14,38	52,30	14,08		37,45	11,94		2,75		0,52	19,44			2,83		0
600	73,85		27,39	67,70	26,25		54,25	26,87	0	5,50	0	2,58	31,01		0	7,55	0	0,99
700	87,70		45,20	81,48	40,88		69,17	44,03	2,68	12,10	2,55	4,64	45,82		0,78	15,10	0,42	1,98
800	96,93		61,64	92,39	58,35		81,64	59,70	7,46	20,36	5,61	8,25	62,02		5,43	24,53	2,50	4,94
900	100		77,39	97,75	72,77		89,72	75,37	13,41	30,80	9,69	16,50	77,30		12,41	35,85	5,62	8,88
1000			86,98	99,58	83,06		95,03	88,80	21,16	42,89	17,34	27,84	87,95		20,55	48,12	10,41	15,31
1100			93,83	100	91,23		98,33	94,02	31,89	56,63	26,52	42,27	94,43		30,24	60,86	19,81	25,16
1200			97,25		97,07		99,67	97,0	44,40	69,82	40,81	58,77	98,13		46,13	73,13	30,66	36,49
1300			99,30		99,57		100	99,24	58,13	80,81	56,12	71,64	100		62,02	82,56	44,23	52,76
1400			100		100			100	73,33	89,60	72,45	82,48			80,24	90,58	59,05	69,01
1500									85,29	95,64	84,69	91,24			90,70	96,24	76,17	84,76
1600									94,0	98,94	93,87	95,36			96,90	99,07	88,48	92,15
1700									97,90	100	97,44	98,45			99,23	100	97,62	97,08
1800									100		100	99,48			100		99,57	99,05
												100					100	100

Tabelle 7

rithmetisches Mittel (Durchschnitte x) der Teilchengrößenstatistiken für den größten Durchmesser und die Dispersion s der Durchschnitte

Temperatur	Konzentration % $Ni(OH)_2$	Dauer der Alterung	x in Å	s in Å
0° C bzw.	0,7	15 Tage	747	(218)
mmertemper.	2,6	17 Tage	516	216
	2,6	1 Jahr	988	300
	7	1 Tag	486	166
		15 Tage	587	240
		30 Tage	718	238
		1 Jahr	1102	246
bei 40° C peptisiert bei Zimmertemperatur gealtert	3,8	17 Tage	572	278
		1 Jahr	795	259
bei 57° C peptisiert bei Zimmertemperatur gealtert	4,8	16 Tage	714	254
		1 Jahr	906	277
0° C	0,7	1 Tag	515	206
		15 Tage	944	278
		30 Tage	912	284
	7	1 Tag	740	226
		15 Tage	1128	264
		30 Tage	1138	216
57° C	0,7	15 Tage	1050	262
		30 Tage	1062	220
	7	1 Tag	765	230
		15 Tage	1144	246
		30 Tage	1120	240

Bei Temperaturen unter 40° C ist der Einfluß der Temperatur auf die Alterung stärker bemerkbar als oberhalb 40° C. So liegen z. B. die Summenlinien für die Sole 40° C, 7%, 1 Tag und 57° C, 7%, 1 Tag, nahe beieinander.

Ein Teilchenwachstum von praktisch derselben Größenordnung, sichtbar in einer Verschiebung der Summenlinien nach rechts um den annähernd gleichen Betrag, ist auch bei der Alterung verdünnter Sole feststellbar. Für verdünntere Sole ist aber bei Temperaturen oberhalb 40° C noch ein Wachstum der Teilchen festzustellen, sichtbar in einer weiteren Verschiebung der Summenlinien nach rechts durch die Temperaturerhöhung von 40° C auf 57° C. Allgemein wird durch die Erhöhung der Konzentration eine geringe Verschiebung der Summenlinien nach rechts und somit verstärktes Teilchenwachstum bewirkt. Die Konzentrationserhöhung von 0,7 auf 7% beim 40° C-Sol wirkt sich z. B. in einer Zunahme des Durchschnittes um ca. 200 Å aus.

Betrachten wir die voranstehende Zusammenstellung bezüglich Variationsbreite und Maximum der Häufigkeit, sowie Diagramm Abb. 5 nochmals, so sehen wir, daß für eine Alterung bei 20° C der Steilabfall nach links noch für das 15tägige Sol feststellbar ist. Die Verteilung wird beinahe symmetrisch für das 30tägige Sol (schwach steilerer Abfall in der Richtung größerer Teilchendurchmesser, d. h. nach rechts), und nahezu idealsymmetrisch sind die Teilchenzahlen der Größenklassen beim während einem Jahr gealterten Sol verteilt. Die weitere Alterung bei höherer Temperatur (40° C und 57° C) während der Dauer von 15—30 Tagen bewirkt nun eine Verteilung, die sich in einem starken Steil-Abfall nach rechts, d. h. in der Richtung eines größeren Teilchendurchmessers, äußert.

Der Formel $\frac{\log \frac{1{,}95}{a}}{0{,}29226}$ (konstantes b) für die Bestimmung der Lage des

Tabelle 8

Alterung der 7%-Sole; Variationsbreite und Maximum der Häufigkeit der Teilchendurchmesser

Zeitdauer der Alterung	Temperaturen der Alterung								
	20° C			40° C			57° C		
	⌀ d. kleinst. Teilchen i. 100 Å	Teilchen ⌀ für d. Max. d. Häufigk.	⌀ d. größten Teilchen i. 100 Å	⌀ d. kleinst. Teilchen i. 100 Å	Teilchen ⌀ für d. Max. d. Häufigk.	⌀ d. größten Teilchen i. 100 Å	⌀ d kleinst. Teilchen i. 100 Å	Teilchen ⌀ für d. Max. d. Häufigk.	⌀ d. größten Teilchen i. 100 Å
1 Tag	1 (3,5)	4—5	(4,5) 9	2 (4,5)	6—7	(7,5) 14	2 (5,5)	7—8	(6,5) 14
15 Tage	1 (4,5)	5—6	(7,5) 13	5 (7,5)	12—13	(4,5) 17	4 (8,5)	12—13	(4,5) 17
30 Tage	1 (6,5)	7—8	(5,5) 13	5 (7,5)	12—13	(4,5) 17	4 (8,5)	12—13	(4,5) 17
1 Jahr	5 (6)	11	(6) 17						

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Unterschiede zwischen dem Durchmesser der häufigsten Teilchen und dem Durchmesser der kleinsten Teilchen bzw. zwischen dem Durchmesser der größten Teilchen und demjenigen der häufigsten Teilchen in 100 Å.

Maximums der Verteilung der Häufigkeit entnehmen wir, daß die Lage dieses Maximums durch die Größe des Parameters a bestimmt wird. Kleiner werdendes a bedingt eine Wanderung des Maximums in der Richtung größeren Durchmessers (nach rechts). Damit der Links-Steilabfall infolge fortschreitender Alterung in einen Rechts-Steilabfall übergeht, muß also a verhältnismäßig rascher abnehmen, d. h. die Verschiebung des Maximums nach rechts rascher erfolgen als die gleichzeitig stattfindende Rechts-Verschiebung der Breite des Intervalls größter Teilchendurchmesser — kleinster Teilchendurchmesser (1200 bis 1300 Å).

Wir sehen, daß bei 20° C noch nach 30 Tagen Teilchen vom Durchmesser 100 bis 200 Å gefunden werden, wenn auch in abnehmender Häufigkeit (6,15%, 2,94% und 0,46% nach 1, 15 bzw. 30 Tagen). Nach einjähriger Alterung sind diese Teilchen auch beim 20° C-Sol verschwunden.

Wesentlich rascher erfolgt dieses Verschwinden aber bei höherer Temperatur (40° C und 57° C). Bereits nach 15 Tagen existieren hier keine Teilchen von einem Durchmesser kleiner als 400 Å (57° C) bzw. 500 Å (40° C) mehr. Teilchen der Größenordnung 500—600 Å verschwinden unter den untersuchten Verhältnissen überhaupt nicht mehr. Wohl wird deren Vertretung mit zunehmender Alterung kleiner. Die Häufigkeit der Teilchen vom Durchmesser 500—600 Å (40° C 7% Sol, einen Tag alt) beträgt 13%, nach 15tägiger Alterung aber nur noch 0,78%. Weiter sind Teilchen vom Durchmesser 300—500 Å bei höherer Temperatur von Anfang an nur mit kleinerer Häufigkeit vertreten.

Die Ergebnisse der Alterungsversuche bei längerer Zeitdauer der Alterung können der Tabelle 7 und Diagramm 5 entnommen werden. Sie erlauben keine strenge Ableitung von Gesetzmäßigkeiten, weil die Versuchsbedingungen nicht einwandfrei waren. Faktoren, wie Elektrolytgehalt und CO_2-Gehalt der Lösung, von sehr empfindlichem Einfluß auf die Sole, waren unberücksichtigt. Auch der Einfluß der Konzentration ist zu wenig streng kontrolliert worden.

Allgemein kann aber eine Zunahme der Teilchengröße mit der Konzentration festgestellt werden (Tab. 7, Abb. 6). Es erfolgt langsames Wachstum der durch Peptisation bei höherer Temperatur entstandenen Teilchen bei Zimmertemperatur. Diese Teilchen sind nach einjähriger Alterung ungefähr gleich groß (sogar eher etwas kleiner) als die Teilchen eines bei Zimmertemperatur peptisierten und gealterten Soles.

Gesamthaft betrachtet kann die untersuchte Alterung als eine „Ostwaldreifung" angesehen werden.

IV. Schlußbetrachtung

Unsere Verteilungsfunktion muß der Tatsache gerecht werden, daß die Wahrscheinlichkeit des Antreffens von Teilchen mit großen Durchmessern Null wird; denn im Falle kolloider Dimensionen können keine Teilchen von der Größe von Murmeln oder derjenigen eines Fußballs vorkommen.

Unsere Summenlinien geben nun die Anzahl der Teilchen in % der Gesamtteilchenzahl an, deren Durchmesser gerade kleiner ist als ein zugehöriger (Abszisse), angegebener Teilchendurchmesser. Wird nun diesem vorgelegte Abszissenwert bzw. Teilchen zu unwahrscheinlich groß, so muß die gesamte Teilchenzahl einen kleineren ⌀ aufweisen und unsere Summenlinienfunktion in diesem Punkte den Wert 100% haben. Hierfür muß der Ausdruck $\frac{100}{1+ab^x}$ den Wert Null annehmen. Bei $b > 1$ wird dieser Ausdruck nur Null, wenn ab^x sehr groß wird $\left(\frac{100}{\infty + 1}\right)$. Dies ist bei nach verhältnismäßig großen Werten strebendem x auch der Fall. Betrachten wir das Beispiel

$$x = 5000 \text{ Å}, \; b = 2, \; a = 0{,}0001.$$

y wird unter diesen Bedingungen $=$

$$100 - \frac{100}{1{,}13 \cdot 10^{12} + 1}, \text{ d. h.} \sim 100\%.$$

Aber auch nach unten liegt eine Begrenzung vor, indem die kleinsten in Frage kommenden Teilchen Moleküle darstellen, deren Durchmesser nicht unterschritten werden kann. Im Grenzfalle geht der kolloide Zustand in eine echte Lösung über. Für kleinere Durchmesser muß also unsere Funktion dem Werte Null zustreben, indem es keine Teilchen von noch kleineren Durchmesser als eben diesem zugehörigen Durchmesser mehr gibt. Es muß für $x \to 0$ also gelten: $100 - \frac{100}{0+1} = 100 - 100 = 0$. Da b^x (für von Null verschiedenem b) den Wert Null nie annehmen kann, muß der Wert für a kleiner werden.

Betrachten wir das Beispiel $x = 1$ Å, $b = 2$, $a = 0{,}001$ und $a = 0{,}0001$. $y = 100 - \frac{100}{1{,}001007} = 100$

$- 99{,}90 = 0{,}1\%$ und $y = 100 - \frac{100}{1{,}0001007} = 100 - 99{,}99 = 0{,}01\%$.

Die Diagramme Abb. 7 und Abb. 8 sind zur Illustration der Verhältnisse beigegeben. Diagramm Abb. 7 gibt die Veränderungen der Funktionswerte bei konstantem b ($= 2$) und bei innerhalb der Grenzen 0,0001 und 100 wachsendem a wieder, Diagramm Abb. 8 stellt die Funktionswerte bei konstantem a (0,01) und bei im Intervall $2 - 100$ variiertem b graphisch dar.

Unsere Versuchsergebnisse (siehe z. B. Diagramm Abb. 2) zeigen nun, daß b praktisch konstant (~ 2) bleibt. Die durch Temperatur, Konzentration und Zeit bewirkten Veränderungen kommen deshalb zur Hauptsache in einer Veränderung des Wertes a der Verteilungsfunktion zum Ausdruck.

Das Wachstum bei einer Alterungsdauer von 15—30 Tagen bei den Temperaturen von 40 bzw. 57° C z. B. äußert sich in der Abnahme des Wertes von a von 0,012 auf den Wert 0,00095.

Unter reproduzierbaren Versuchsbedingungen könnten z. B. die durch Temperatur-, Konzentration- und Zeiteinfluß bedingten Gesetzmäßigkeiten der Änderung von a bestimmt werden.

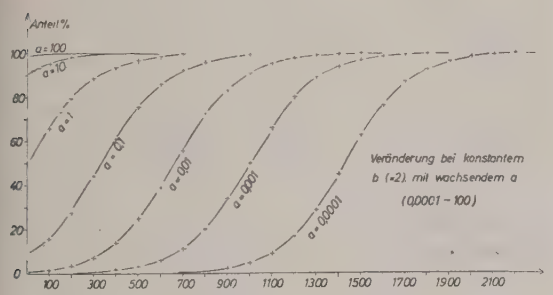


Abb. 7. Die Verteilungsfunktion

$$y = \frac{100}{ab^x + 1} \quad \left(\text{oder } 100 - \frac{100}{ae^{nx} + 1}\right)$$

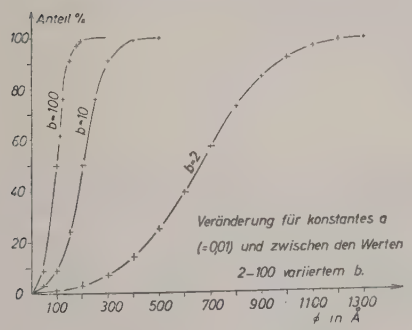


Abb. 8. Die Verteilungsfunktion

$$y = 100 - \frac{100}{ab^x + 1} \quad \left(\text{oder } 100 - \frac{100}{ae^{nx} + 1}\right)$$

Das vorliegende Untersuchungsmaterial ist aber, wie gesagt, viel zu unvollständig für die Ableitung einer allgemeinen Entstehungs- und Wachstumstheorie.

Zur Illustration sei die Änderung der a-Werte infolge Alterung eines 7%-Soles während 15 Tagen bei verschiedener Temperatur und die Änderung, bewirkt durch den Konzentrationseinfluß bei der Alterung während eines Tages bei 40° C, aufgeführt.

1. 7%-Sol 15 Tage		2. 40° C. 1 Tag	
20° C	$a = 0{,}04$	0,7%-Sol	$a = 0{,}0741$
40° C	$a = 0{,}00095$	7%-Sol	$a = 0{,}012$
57° C	$a = 0{,}00095$		

Zusammenfassung

1. Es wird auf die Bedeutung der Größenverhältnisse der Kolloidteilchen für die Eigenschaften von Kolloidsystemen hingewiesen und die Hypothese gemacht, daß die Aufteilung der Materie in den kolloiden Zustand von den gleichen allgemeinen Gesetzen beherrscht wird, aus denen sich die Verteilungsfunktionen für die Teilchengrößen ableiten lassen. Ziel der Forschung ist die Erfassung dieser Gesetzmäßigkeiten der Aufteilung der Materie und damit die Beherrschung der Eigenschaften solcher Systeme.

2. Es wird dargetan, daß über die Teilchengröße hydrophober Sole verhältnismäßig wenig Arbeiten vorliegen infolge der sich hier schwierig gestaltenden Auswertung der Versuchsergebnisse und des für eine quantitative Theorie noch benötigten umfangreichen Versuchsmaterials.

3. Die uns bekannte Literatur betreffend dieses Gebiet wird besprochen.

4. Das Problem der Auswertung der Untersuchungsergebnisse von Arbeiten im Hinblick auf die Behandlung von Fragen, die mit der Teilchengröße zusammenhängen, sowie der für die Beurteilung zweckmäßigsten Darstellung der Ergebnisse werden besprochen.

5. Für Teilchen von Nickelhydroxydsolen wird die Methode des Ausmessens der Dimensionen der Teilchen an elektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die so erhaltenen qualitativen Teilchenstatistiken einwandfrei sind.

6. Da das vorliegende Material zu unvollständig für die Ableitung einer allgemeinen, quantitativen Theorie ist, wurde vorerst versucht, die für die Abmessungen erhaltenen Verteilungskurven mathematisch darzustellen, um die Gesetzmäßigkeiten, welche zu solchen Verteilungskurven führen, später besser erfassen zu können.

Für die Summenlinien sowie die Verteilungskurven der Häufigkeit und für die aus diesen abgeleiteten Maxima werden Ausdrücke erhalten, die mit den ermittelten Daten ziemlich gut übereinstimmen.

7. Aus den Untersuchungen betreffend den Einfluß der Sol-Konzentration, der Temperatur und Zeitdauer der Alterung der Sole ergibt sich allgemein, daß die durch Peptisation erfolgte Aufteilung der Gelflocken zu Einzelteilchen während der Alterung von einem Wachstum der Teilchen gefolgt ist. Es erfolgt eine Zunahme des größten Durchmessers der Plättchen (neben deren Dicke) mit Erhöhung der

Temperatur, Konzentration und Zeitdauer der Alterung, angezeigt durch eine Verschiebung der Summenlinien in Richtung größeren Teilchendurchmessers.

a) Die Form der auszumessenden Plättchen ist bei allen Solen recht unregelmäßig. Regelmäßige Sechsecke liegen selten vor.

b) Die frisch peptisierten 1 Tag alten 7%-Sole zeigen im Mittel kleinere Teilchen für das 20°-Sol als für die 40°- und 57°-Sole. Der Unterschied der Teilchengröße für die beiden letzteren Sole ist unwesentlich. Die Verteilungskurve für die Häufigkeit des größten Plättchendurchmessers zeigt für alle Temperaturen einen Steilabfall nach kleineren Durchmessern hin. Teilchen von einem Durchmesser kleiner als 200 Å existieren nur beim 20°-Sol. Im 0,7%-Sol sind diese Teilchen auch bei höherer Temperatur (40° C) noch vertreten.

c) Das Teilchenwachstum durch Alterung äußert sich in einer Zunahme des größten Durchmessers der Plättchen und der Dicke. Bei 40 und 57° C ist das Wachstum des größten Durchmessers nach 15 Tagen beendigt. Langsamer erfolgt das Wachstum bei 20° C, wo nach einem Monat das Wachstum noch nicht beendigt ist und nach einer Alterung während eines Jahres bei Zimmertemperatur ungefähr dieselbe mittlere Teilchengröße erreicht wird wie vom 40°- und 57°-Sol nach 15 Tagen. Bezüglich der verdünnten Sole (0,7%ig) bewirkt eine Temperaturerhöhung oberhalb 40° C noch eine weitere Wachsstumszunahme. Die Durchschnittsteilchengröße ist beim verdünnteren Sol aber etwas geringer.

Die Alterung bei 40° C und 57° C bewirkt eine Veränderung der Verteilung der Häufigkeit des größten Durchmessers der Plättchen. Das Maximum der Verteilungskurve wandert in Richtung des größeren Durchmessers (nach rechts). Der Links-Steilabfall der Häufigkeitskurve geht in einen Rechts-Steilabfall über.

d) Die durch Peptisation bei höherer Temperatur hergestellten Teilchen wachsen bei Zimmertemperatur sehr langsam und sind nach 1jähriger Alterung ungefähr gleich groß (eher noch etwas kleiner) als die Teilchen eines bei Zimmertemperatur peptisierten und gealterten Soles.

e) Die Plättchendicke läßt sich an Hand der bedampften Aufnahmen nur schätzen. Sie variiert beträchtlich und kann sogar bei gleicher Plättchenausdehnung unterschiedlich sein. Die diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse aus anderen Arbeiten sowie die Gesamtergebnisse dieser Arbeit sind aber wie gesagt zu unvollständig zur Ableitung einer allgemeinen Theorie der Aufteilung der Materie.

Literatur

1) Troesch, H., Chem. Ing. Techn. **6**, 311—320 (1954).
2) Rosin, P. und E. Rammler, Arch. Wärmewirtschaft **6**, 42 (1926).
3) Rammler, E., 788 Berichtfolge des Kohlenstaubausschusses des Reichskohlenrates.
4) Rosin, P., E. Rammler und K. Sperling, Bericht C 52 des Reichskohlenrates.
5) Rosin, P. und E. Rammler, Zement **22**, 427 (1953).
6) Rosin, P. und E. Rammler, Z. VDI **71**, (1927) usw.
7) Roginsky, S. und O. M. Todes, Acta Physicochim. URRS **12**, 531 (1940).
8) Todes, O. M., Acta Physicochim. URRS **13**, 617 (1940).
9) Todes, O. M., Acta Physicochim. URRS **20**, 629 (1946).
10) Todes, O. M., und V. V. Kruscher, Acta Physicochim. URRS **21**, 301 (1947).
11) Todes, O. M., Bull. acad. sci. URRS, classe sci. chim. **1942**, 106.
12) v. Borries, B. und G. A. Kausche, Kolloid-Z., **90**, 132 (1940).
13) Turkevich, S., C. P. Stevenson und J. Hillier, Faraday Soc. Discussion **11**, 55 (1951).
14) Feitknecht, W., R. Signer und A. Berger, Kolloid-Z. **101**, 12 (1942).
15) Berger, A., Kolloid-Z. **103**, 184 (1942); **104**, 24 (1943).
16) Feitknecht, W. und H. Studer, Kolloid-Z. **115**, 13 (1949).
17) Feitknecht, W., Kolloid-Z. **136**, 52 (1954).
18) Longuet-Escard, J. und O. Bagno, C. R. **232**, 1205 (1951).
19) Bagno, O., J. Longuet-Escard und A. Mathieu-Sigaud, C. R. **232**, 1350 (1951).
20) Bagno, O., C. R. **236**, 699 (1953).
21) Mering, J. und J. Longuet-Escard, C. R. **236**, 1501 (1953).
22) Longuet-Escard, J. und J. Mering, C. R. **236**, 1683 (1953).
23) Feitknecht, W., H. Studer und H. Meyer, Kolloid-Z. **139**, 131 (1954) (vorhergehende Arbeit).

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke AG. Hannover

Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid bei erhöhter Temperatur

Von A. Hartmann

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1954)

I.

Bei der thermischen Zersetzung von Polyvinylchlorid (PVC) spielen sich zweifellos mehrere Reaktionen gleichzeitig ab. Es wird im allgemeinen angenommen (1,2,3) — und soviel darf als gesichert gelten —, daß bei der Einwirkung von Wärme zunächst eine Abspaltung von Chlorwasserstoff stattfindet, die zur Bildung von konjugierten, farbtragenden Polyen-Systemen führt und daß — neben der weiter verlaufenden HCl-Abspaltung — an den so entstandenen Doppelbindungen bei Zutritt von Sauerstoff nunmehr ein oxydativer Angriff unter Bildung von Carbonylgruppen erfolgt. Weiterhin scheint die Gegenwart von Sauerstoff aber auch die HCl-Abspaltung zu beschleunigen (3). Daneben gehen

vielleicht noch Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen vor sich.

Das gesamte Erscheinungsbild ist offenbar sehr vielfältig, und daher ist es nicht verwunderlich, daß sowohl diese Verhältnisse im einzelnen als auch vor allem die Wirkungsmechanismen der in großem Umfange als Stabilisatoren verwendeten Verbindungen noch recht wenig bekannt sind. Aus diesem Grunde haben wir versucht, zunächst eine der hauptsächlichsten Reaktionen, nämlich die Abspaltung von Chlorwasserstoff, in ihrer Temperaturabhängigkeit sowie in ihrer Wechselwirkung mit einigen Metall-Stabilisatoren näher kennen zu lernen.

D. Drusedow und C. F. Gibbs untersuchten bereits die HCl-Abspaltung aus Polyvinylchlorid bei verschiedenen Temperaturen (3), indem sie durch die entweder als Weichmacher-freies PVC-Pulver oder als Weichmacher-haltiges Granulat vorliegende Materialmenge einen Gasstrom leiteten, das von diesem mitgeführte HCl in Natronlauge auffingen und durch Titration quantitativ bestimmten. Auf diese Weise konnten sie zeigen, daß die HCl-Abspaltung reinen PVC's (ohne Weichmacher- oder Stabilisatorzusatz) bei konstanter Versuchstemperatur mit annähernd gleichbleibender Geschwindigkeit verläuft, daß diese Geschwindigkeit aber beim Durchleiten von Sauerstoff vier- bis sechsmal so groß ist wie beim Durchleiten von Stickstoff.

Dieselben Autoren teilen auch einige an weichgemachtem und Stabilisator-haltigem PVC erhaltene Ergebnisse mit, die jedoch nicht ohne inneren Widerspruch sind und jedenfalls kein klares Bild von den vorliegenden Zusammenhängen geben. Dies mag unter Umständen daran liegen, daß das bei den betreffenden Versuchen verwendete, mit Weichmacher gelierte PVC-Material eine Korngröße von etwa 1 mm hatte. Wir würden es nämlich für möglich halten, daß der im Innern eines jeden Kornes während des Versuches freigewordene Chlorwasserstoff nicht schnell genug zur Oberfläche diffundieren konnte und dadurch vielleicht die Ergebnisse systematische Fehler enthalten.

II.

Die thermische Zersetzung der zu untersuchenden PVC-Mischungen wurde nach einer von F. Würstlin (4) angegebenen Methode durch Messung ihrer elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt (4).

Als PVC-Pulver wurde in allen Fällen das emulgator- und elektrolytfreie Vestolit S 70*) mit Dioctylphthalat (DOP) als Weichmacher (jeder Ansatz enthielt 30 Gew.%) benutzt. Diese Bestandteile wurden mit dem jeweiligen Stabilisatorzusatz versehen und auf gleichmäßige Verteilung desselben sorgfältig geachtet. Die Masse wurde 10 Minuten bei 150° C auf einer kleinen Laborwalze geliert und zu einer Folie von 0,6 bis 0,8 mm Stärke ausgezogen.

*) Herstellerfirma: Chemische Werke Hüls AG.

Zur Messung wurde ein entsprechend bemessenes Folienstück zwischen die Stahlplatten eines einfachen Plattenkondensators gebracht. Dieser befand sich in einem Wärmeschrank mit automatischer Temperaturregelung und war vor Beginn des Versuches auf eine Temperatur aufgeheizt worden, die um 5° C über der eigentlichen Versuchstemperatur lag, um so den Wärmeverlust beim kurzzeitigen Öffnen des Schrankes und Einlegen der zu messenden Folie möglichst auszugleichen. Sodann wurde in regelmäßigen Zeitabständen die elektrische Leitfähigkeit der zwischen den Platten befindlichen Folie mit einer Wheatstoneschen Brücke bestimmt.

Zu diesem Untersuchungsverfahren ist zu bemerken, daß die Bearbeitung der Mischungen auf der heißen Laborwalze bereits eine thermische Beanspruchung darstellt, die in den Meßresultaten nicht berücksichtigt wird. Eine weitere Fehlerquelle besteht in der Tatsache, daß die kalte Folie zu Beginn der Versuchszeit zwischen die heißen Kondensatorplatten gelegt wird und immerhin eine gewisse Zeit verstreichen wird, bis sie die Versuchstemperatur angenommen hat. Doch wirkt der dadurch entstehende Fehler dem erstgenannten entgegen, so daß wenigstens eine teilweise Kompensation eintritt. Da außerdem diese beiden Fehlergrößen gegenüber der während der Messung stattfindenden Wärmeeinwirkung gering sind, kann man damit rechnen, daß die erhaltenen Resultate nicht wesentlich von den tatsächlichen Verhältnissen abweichen.

III.

Abb. 1 zeigt als Beispiele einige der auf die beschriebene Art an stabilisierten Folien erhaltenen Meßreihen. Es ist deutlich

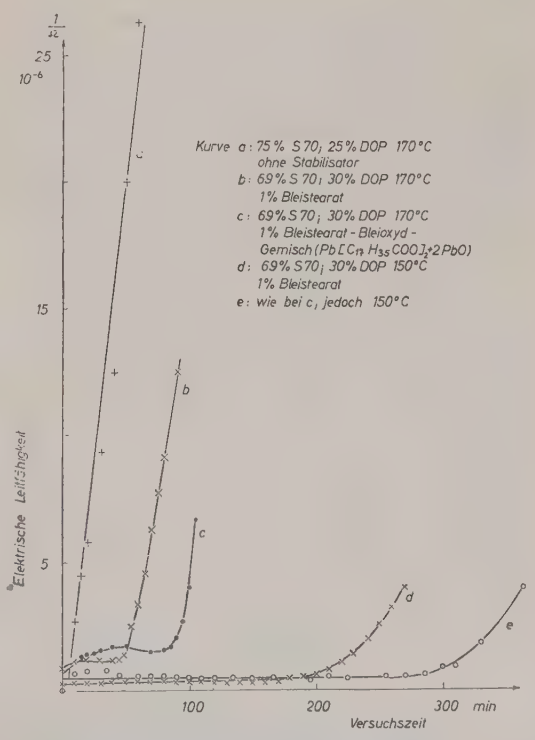


Abb. 1. Leitfähigkeit als Funktion der Versuchszeit

zu erkennen, wie jedesmal anfänglich die elektrische Leitfähigkeit konstant bleibt, um bei fortgesetzter Wärmeeinwirkung schließlich nach einer gewissen Zeitdauer recht steil anzusteigen. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diesen Anstieg der Anwesenheit freien Chlorwasserstoffs zuschreibt, der nach Verbrauch des ursprünglich verfügbaren, Chlorwasserstoff absorbierenden Stabilisators nicht mehr gebunden werden kann und daher die Erhöhung der Leitfähigkeit verursacht. Als Vergleich wurde in die Abbildung auch eine an einer unstabilisierten Folie aufgenommene Kurve (a) eingetragen, deren Leitfähigkeit vom Beginn der Messung an stark zunimmt.

Aus den bei verschiedenen Versuchstemperaturen und variiertem Stabilisator-Gehalt durchgeführten Versuchen haben wir nun jeweils die Zeit ermittelt, nach der der in die PVC-Mischung gegebene Stabilisator durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff aufgebraucht war. Konnte man die Reaktion zwischen dem Stabilisator und HCl ihrer Stöchiometrie nach als bekannt voraussetzen, so ließ sich die Geschwindigkeit c_{HCl} errechnen, mit der bei der jeweiligen Temperatur die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem PVC vor sich geht.

Im ersten Teil der Tabelle haben wir die mit einigen Bleiverbindungen als Stabilisator erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt. Die hier mitgeteilten Zahlen legen bereits den Gedanken nahe — und die weiteren Ergebnisse werden dies bestätigen —, daß c_{HCl} im wesentlichen eine Funktion der Temperatur ist und von der Dosierung der verschiedenen Verbindungen kaum abhängt*). Bleistabilisatoren scheinen danach nach Maßgabe ihres Gehaltes an basischem bzw. an schwache Säuren gebundenem Pb den entstandenen Chlorwasserstoff zu binden.

Weitere Untersuchungen wurden mit Dibutyl-Zinndilaurat**) als stabilisierendem Bestandteil der PVC-Mischungen durchgeführt. Die Resultate sind im zweiten Teil der Tabelle dargestellt, während Abb. 2 einige Meßreihen graphisch wiedergibt.

Bei der Auswertung dieser Messungen ist nun eine Annahme notwendig über die Zahl der HCl-Moleküle, die von einer Molekel Dibutyl-Zinndilaurat gebunden werden können. Setzt man dafür zwei Äquivalente pro Mol ein, wie es in der Tabelle geschehen ist, so erhält man Werte für c_{HCl}, die innerhalb der allgemeinen Streuungen übereinstimmen mit den an bleihaltigem

*) Dieses Ergebnis stimmt überein mit den oben zitierten Ergebnissen von D. Drusedow und C. F. Gibbs, die ja an reinem PVC-Pulver sowohl unter Stickstoff- als auch unter Sauerstoffatmosphäre — abgesehen von einer gewissen Anlaufzeit — eine zeitlich annähernd konstante Zersetzungsgeschwindigkeit fanden. Da unsere Meßreihen keine scharfen Knickpunkte, sondern vor dem steilen Leitfähigkeitsanstieg einen Übergangsbereich aufweisen, sind die Streuungen der Zahlenwerte verhältnismäßig groß. Aus diesem Grunde wäre ein geringfügiger, etwa durch eine Anlaufzeit verursachter Gang von c_{HCl} mit der Versuchszeit kaum zu erkennen, und wir haben deshalb die zu je einer Versuchstemperatur gehörigen Werte zu einem Mittelwert zusammengefaßt.

**) Für die Überlassung des gereinigten Präparates sei der Wacker-Chemie GmbH., München, freundlichst gedankt

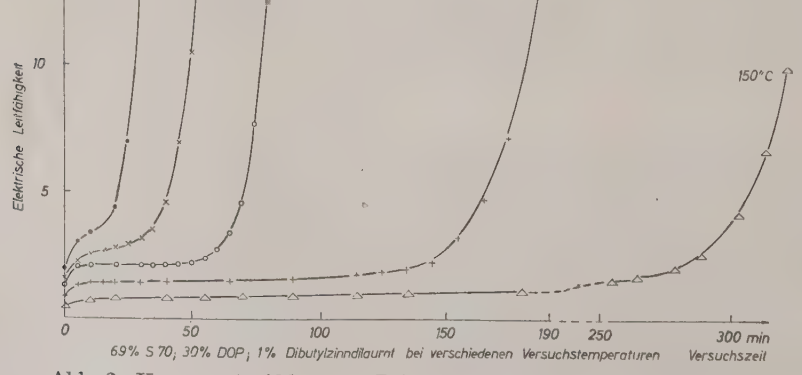


Abb. 2. Kurven wie Abb. 1 mit Dibutyl-Zinndilaurat als Stabilisator

Tabellarische Zusammenfassung der Meßergebnisse

Versuchstemperatur in ° C	Verwendeter Stabilisator	Stab.-Anteil in der Mischung in Millimol pro Mol Vinylchlorid	Zur Bindung von HCl verfügbare Äquivalente	Gemessene Haltezeit in Std.	c_{HCl} in Millimol HCl pro Mol Vinylchlorid · Std.	Mittelwert c_{HCl}
190	$PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	2,83	6 · 2,83	1,41	12,0	
	$2\,PbO \cdot Pb(OOC)_2C_6H_4$	3,42	6 · 3,42	1,84	11,1	
				2,09	9,8	11,0
170	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	1,17	2 · 1,17	0,75	3,12	
	$PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	0,915	6 · 0,915	1,66	3,30	
	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2 + 2\,PbO$ (Gemisch)	0,744	6 · 0,744	1,41	3,15	
	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot 2\,PbO$ (basisches Salz)	0,744	6 · 0,744	1,41	3,15	3,18
150	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	1,17	2 · 1,17	3,84	0,61	
	$PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	0,915	6 · 0,915	7,70	0,71	
	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2 + 2\,PbO$ (Gemisch)	0,744	6 · 0,744	5,35	0,83	0,72
190	Dibutyl Zinndilaurat	1,44	2 · 1,44	0,25	11,5	
		2,90	2 · 2,90	0,50	11,5	11,5
180	Dibutyl-Zinndilaurat	0,71	2 · 0,71	0,25	5,7	
		1,44	2 · 1,44	0,58	5,0	
		2,90	2 · 2,90	1,0	5,8	5,5
170	Dibutyl-Zinndilaurat	0,71	2 · 0,71	0,50	2,80	
		1,44	2 · 1,44	0,92	3,13	
		2,90	2 · 2,90	2,0	2,90	2,94
160	Dibutyl-Zinndilaurat	0,71	2 · 0,71	1,25	1,14	
		1,44	2 · 1,44	2,33	1,24	
		2,90	2 · 2,90	3,67	1,58	1,32
150	Dibutyl-Zinndilaurat	0,71	2 · 0,71	2,59	0,55	
		1,44	2 · 1,44	4,50	0,64	0,60
140	Dibutyl-Zinndilaurat	0,71	2 · 0,71	5,0	0,28	0,28
100	Dibutyl-Zinndilaurat	0,71	2 · 0,71	200	0,0071	
				250	0,0057	0,0064

Material gemessenen, insbesondere — und das erscheint wesentlich — auch die gleiche Temperaturabhängigkeit wie diese aufweisen.

Wir möchten daraus schließen, daß keine der hier untersuchten Verbindungen unmittelbar an der Abspaltungsreaktion von HCl aus dem Hochpolymeren teilnimmt, da sonst nämlich die energetischen Verhältnisse und damit die Temperaturabhängigkeit von c_{HCl} sicherlich unterschiedlich wären, je nachdem, ob Blei- oder Zinnverbindungen als Stabilisator zugegen sind.

Hinsichtlich der Reaktionsweise des Dibutyl-Zinndilaurats sei die Auffassung zur Diskussion gestellt, daß die beiden an Laurinsäure gebundenen Valenzen des Zinns mit HCl reagieren, die Zinn-Kohlenstoff-Bindungen dagegen unter den gegebenen Verhältnissen durch HCl nicht gespalten werden.

In Abb. 3 wurden die mit Dibutyl-Zinndilaurat (Punkte) und Bleiverbindungen (Kreise) als HCl-Akzeptor ermittelten Daten logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Aus der erhaltenen Geraden, die auch bei 100° C durchgeführte Meßreihen einschließt, läßt sich die Aktivierungsenergie für die HCl-Abspaltung aus PVC zu 29 kcal/Mol entnehmen.

Als Kreuze sind in diese Abbildung die eingangs erwähnten, von D. Drusedow und C. F. Gibbs (3) mitgeteilten Ergebnisse (nach entsprechender Umrechnung auf ein Mol Vinylchlorid) eingetragen*), und zwar handelt es sich um die unter Stickstoffatmosphäre an PVC-Pulver ohne Stabilisatorzusatz durchgeführten Versuche, da diese mit der ohne Luftzutritt zwischen Stahlplatten stattfindenden thermischen Zersetzung am ehesten zu vergleichen sind. Trotz der Streuung der Werte ist zu erkennen, daß sie in ihrer Temperaturabhängigkeit mit den hier erörterten

*) c_{HCl} wurde aus den Abb. 3 und 4 der genannten Arbeit bei einer Versuchszeit von 6000 sec als durchschnittliche Geschwindigkeit entnommen.

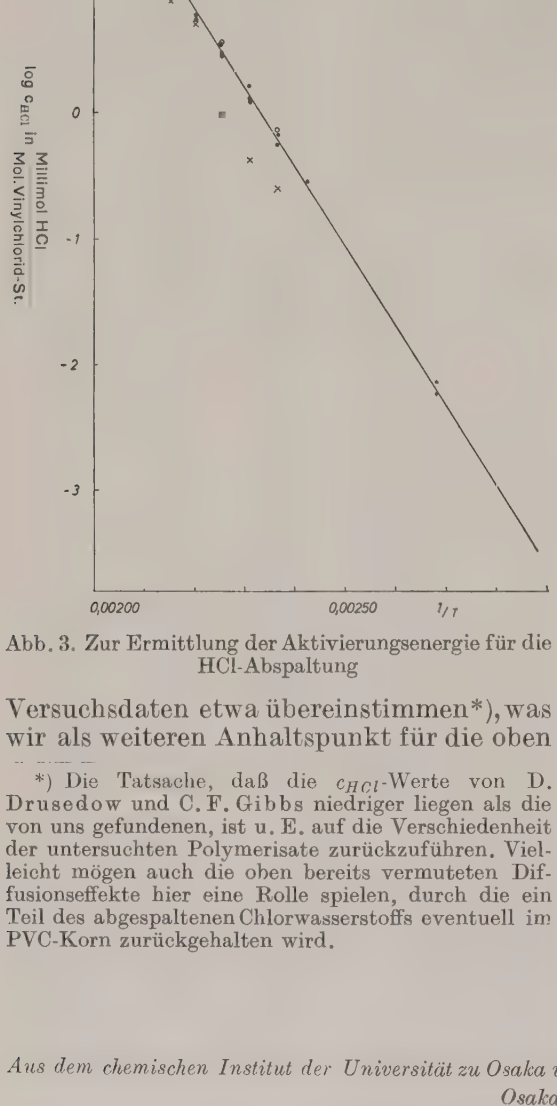


Abb. 3. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die HCl-Abspaltung

Versuchsdaten etwa übereinstimmen*), was wir als weiteren Anhaltspunkt für die oben vorgetragene Auffassung ansehen möchten, nach der zumindest die hier untersuchten Verbindungen die HCl-Abspaltungsreaktion nicht beeinflussen, sondern nur als HCl-Acceptoren wirken.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei jedoch betont, daß diese Schlußfolgerung nur auf die hier betrachtete, in der thermischen Abspaltung von Chlorwasserstoff bestehende Zersetzungsreaktion zu beziehen ist. Im Gegensatz dazu ist beispielsweise eine direkte Einflußnahme stabilisierend wirkender Substanzen auf die Oxydationsreaktion durchaus als möglich anzusehen.

*) Die Tatsache, daß die c_{HCl}-Werte von D. Drusedow und C. F. Gibbs niedriger liegen als die von uns gefundenen, ist u. E. auf die Verschiedenheit der untersuchten Polymerisate zurückzuführen. Vielleicht mögen auch die oben bereits vermuteten Diffusionseffekte hier eine Rolle spielen, durch die ein Teil des abgespaltenen Chlorwasserstoffs eventuell im PVC-Korn zurückgehalten wird.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffabspaltung aus Polyvinylchlorid bei verschiedenen Temperaturen und Gegenwart einiger als Stabilisatoren verwendeter Metallverbindungen zu ermitteln. Die dargestellten Ergebnisse werden so gedeutet, daß die Geschwindigkeit der HCl-Abspaltungsreaktion unabhängig ist von der Art und Dosierung der zugesetzten Verbindungen. Aus der Temperaturfunktion der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt sich die Größe der zur HCl-Abspaltung aus Polyvinylchlorid erforderlichen Aktivierungsenergie zu 29 kcal/Mol HCl.

Literatur

1) Rosenberg, A., Kunststoffe **42**, 41 (1952).
2) Mack, G. P., Kunststoffe **43**, 94 (1953).
3) Drusedow, D. und C. F. Gibbs, Modern Plastics **1953**, 123.
4) Würstlin, F., Kunststoff-Technik **11**, 269 (1941).

Aus dem chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka, Japan

Die Adsorption von Kupfer auf Polyvinylalkohol

Von Shuji Saito und Haruhiko Okuyama

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 16. 9. 1954)

Einleitung

Über die Adsorption von Metallen, besonders von Kupfer, auf die Eiweißstoffe in Lösungen sind schon viele quantitative Untersuchungen von biologischem Interesse ausgeführt worden (1). Von den synthetischen Polymeren, die einfachere und bekannte Struktur haben, wie kettenförmiger Polyvinylalkohol (abgekürzt PVA), sind jedoch noch kaum Beispiele untersucht.

Die Komplexbildung der Zellulose mit Kupfer-Ammoniakkomplexsalz ist seit langem bekannt (2). Auch koordinieren sich viele niedermolekulare Oxyverbindungen an Kupfer mit den OH-Radikalen (3—6). Aus gleichem Grund könnte man selbstverständlich eine Adsorption vom Kupfer an PVA, welcher viele OH-Radikale enthält, erwarten.

Nach unserer Untersuchung adsorbiert PVA aus blauer $CuSO_4$-Wasser-Lösung nur

wenig Kupfer. Wenn aber eine kleine Menge NaOH zugesetzt wird, scheidet sich ein grüner Niederschlag aus, statt des bläulich-weißen $Cu(OH)_2$-Niederschlags, wodurch auf eine Art Adsorption an PVA zu schließen ist. Dieser grüne Niederschlag löst sich durch Ammoniakzusatz zu bläulich-grüner Lösung. Wir haben durch die Messungen von Adsorption, Viskosität und Absorptionsspektren bestätigt, daß PVA in geeigneter Ammoniakkonzentration das Kupfer durch die Koordinationsbindung stöchiometrisch adsorbiert.

Materialien und Versuchsmethoden

Auf Zusatz von geringem Alkali fällt der bläulich-weiße Niederschlag von $Cu(OH)_2$ aus der $CuSO_4$-Lösung aus, mit dem beigemengter PVA grün angefärbt wird. Wie der $Cu(OH)_2$-Niederschlag sich mit überschüssigem Ammoniak löst, so löst sich auch dieser grüne PVA-$Cu(OH)_2$-Komplex durchsichtig auf, wobei die Lösung ihre Farbe vom Grün zum bläulichen Violett mit zunehmender Ammoniakkonzentration ändert. Unsere Untersuchungen wurden hauptsächlich an dieser durchsichtigen ammoniakalischen Lösung von Kupfer-PVA-Komplex durchgeführt.

i) Materialien

Der mittlere Polymerisationsgrad des PVA ist ungefähr 2100, die unverseift gebliebenen Azetylreste betragen 0,4% auf Grundmole bezogen. Die Elektrolyte und andere niedermolekulare Verunreinigungen in PVA-Lösung wurden durch Dialyse und dann Elektrodialyse gegen Zellophanmembran beseitigt. $CuSO_4$ wurde aus dem Handelsprodukt zweimal umkristallisiert. Das Ammonniak war ein Handelsprodukt höchster Reinheit.

ii) Versuchsmethoden

a) Messung der Adsorption von Kupfer. Die Adsorption des Kupfers wurde durch die Gleichgewichtsdialyse nach Klotz (7) gemessen:

Eine aus zwei Teilen zusammengesetzte Glaszelle wird durch eine Zellophanmembran in zwei Kammern von je 15 ccm getrennt. Die eine enthält die PVA-Lösung, die andere eine gegebene Konzentration von $CuSO_4$ und NH_3. Diese Zelle wurde im Thermostat von 25° C 4—7 Tage unter öfterem Schütteln aufbewahrt. Die Adsorptionsmenge wird aus dem Konzentrationsunterschied des Kupfers in der Kammer, in der kein PVA vorhanden ist, berechnet. Die Konzentration des Kupfers wird kolorimetrisch durch ein Elektrophotometer bei 660 mμ nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak gemessen (8).

Da die PVA-Konzentration für die Adsorptionsmessung sehr klein ist, ist ohne weiteres anzunehmen, daß die Cu-Konzentration in der das PVA nicht enthaltenden Kammer gleich der Konzentration vom freien Kupfer in der anderen Kammer sei.

Durch Vorversuche haben wir bestätigt, daß die Zellophanmembran PVA während der 7tägigen Dialyse ungefähr zu 1% durchläßt, was vernachlässigt werden kann. Ein Auslauf der Flüssigkeiten durch die Fuge der zusammengesetzten Glaszelle war nicht nachweisbar. Adsorption des Kupfers an die Zellophanmembran wurde weder in $CuSO_4$-destillierter Wasser-Lösung noch in $CuSO_4$-Ammoniakwasser-Lösung bemerkt.

Die Korrektur des Donnan-Effekts, die nach der Scatchardschen Formel (9) berechnet wird, wurde in allen Fällen unter der Annahme vernachlässigt, daß Kupfer hauptsächlich im undissoziierten Zustand — wie unten diskutiert wird — adsorbiert wird.

Auch durch Gleichgewichtsdialyse kann man normalerweise solche Adsorptionen thermodynamisch analysieren, doch, weil die Zusammensetzung der Cu-NH_3-Komplexsalze gegen die Temperatur- und Konzentrationsänderung strukturell unbeständig ist, haben wir es vermieden.

b) Viskosität. Die η_{sp}-Werte wurden mit einem Ostwald-Viskosimeter für die (PVA-Cu-NH_3)-Systeme gegen die Viskosität der Cu-NH_3-Lösung ohne PVA bei 25° C gemessen.

c) Absorptionsspektren. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer bei 25° C gemessen.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der NH_3-Konzentration und der adsorbierten Cu-Konzentration nach Gleichgewichtsdialyse. Aus der 0,01-Mol-$CuSO_4$-Lösung adsorbiert PVA (0,026 Grundmol) nur 0,0001 Mol Cu ohne Gegenwart von NH_3.

In den (PVA-$CuSO_4$-NH_3)-Systemen der 0,01-Mol-$CuSO_4$-Konzentration scheidet sich der grüne Niederschlag bis 0,2 Mol NH_3 aus. Die Messung der Adsorption wurde deswegen über 0,2 Mol NH_3 durchgeführt, bei der sich der grüne Niederschlag auflöst. Aus der Abb. 1 ist zu ersehen, daß die adsorbierte Menge mit zunehmender NH_3-Konzentration abnimmt und sich seinem konstanten Wert nähert. In gleicher NH_3-Konzentration nimmt die Adsorption von Kupfer mit der Cu-Konzentration zu.

Abb. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Cu-Adsorption und der PVA-Konzentration für dasselbe $CuSO_4$-NH_3-System. Abgesehen von der etwas ungenauen Kurve b zeigt Kurve a eine konstante Adsorption oberhalb 0,005 Gm. PVA*). Der Quotient (Gm. PVA) (Mol des adsorbierten Cu) bei 0,005 Gm. PVA, berechnet aus der Kurve a, beträgt 0,005/0,0012 = 4, aber aus noch verdünnterer PVA-Konzentration ergibt er 2,2 —2,5.

Abb. 3 stellt die $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_p}\text{-}NH_3\text{-Konzentration}\right)$-Beziehung für eine konstante PVA-

*) Gm = Grundmol

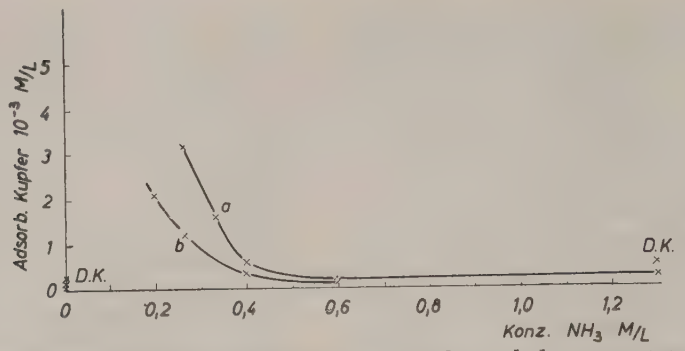


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Adsorptionsmenge von Kupfer und der zugesetzten NH_3-Konzentration für bestimmte PVA-$CuSO_4$-Lösung
a) PVA: 0,026 Grundmol, $CuSO_4$: 0,01 Mol.
b) PVA: 0,026 Grundmol, $CuSO_4$: 0,005 Mol.
D. K. bedeutet die Donnan-Korrektion (siehe Diskussion)

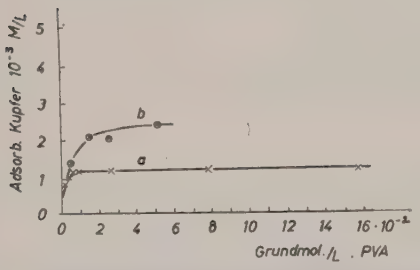


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Adsorptionsmenge von Kupfer und PVA-Konzentration für bestimmte $CuSO_4$-NH_3-Lösung.
a) $CuSO_4$: 0,005 Mol, NH_3: 0,266 Mol.
b) $CuSO_4$: 0,005 Mol, NH_3: 0,200 Mol

Konzentration c_p (c_p = 0,115 % = 0,026 Gm.) dar in Gegenwart verschiedener Mengen von $CuSO_4$. Daraus ersieht man, daß sich $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ durch Zufügen von NH_3 allein nicht beeinflussen läßt, aber bei Gegenwart von $CuSO_4$ eine wesentliche Wirkung hervorgerufen wird.

Je konzentrierter die $CuSO_4$-Lösung, um so niedriger wird $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ für die gleiche NH_3-Konzentration. Wie oben schon bemerkt, gibt die (PVA-$CuSO_4$)-Lösung durch geringen NH_3-Zusatz eine grüne Suspension, und $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ für diese Suspension nimmt mit der NH_3-Konzentration linear ab. Doch löst sich in der überschüssigen NH_3-Konzentration die Suspension wieder grünlichblau durchsichtig auf, und die Viskosität nimmt den anfänglichen Wert an. In der

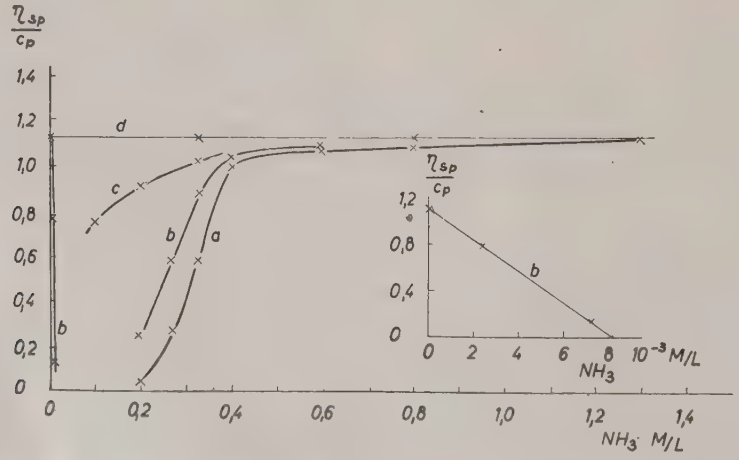


Abb. 3. Zusammenhang zwischen $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ und NH_3-Konzentration für bestimmte PVA-$CuSO_4$-Lösung.
a) PVA: 0,115%, $CuSO_4$: 0,01 Mol.
b) PVA: 0,115%, $CuSO_4$: 0,005 Mol.
c) PVA: 0,115%, $CuSO_4$: 0,001 Mol.
Die rechte Abbildung zeigt die vergrößerte Kurve für sehr verdünnte NH_3-Konzentration

(PVA-0,01-Mol-$CuSO_4$)-Lösung ist die Änderung von $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ ohne NH_3-Zusatz fast nicht merkbar, was der geringen Adsorptionsmenge von Kupfer entspricht.

Abb. 4 und 5 stellen die Absorptionsspektren dieser Lösungen dar. Abb. 4 zeigt, daß sich der Schwerpunkt des charakteristischen selektiven Absorptionsbandes (611 mμ) der (0,005-Mol-$CuSO_4$-0,2-Mol-NH_3)-Lösung nach Zusatz von PVA (0,026 Gm.) zu 621 mμ hin verschiebt. Auch die Absorption im Ultraviolett geht nach Seite der längeren Wellenlänge, besonders wird eine starke Absorption im Violett merkbar.

Abb. 5 zeigt die Absorptionsspektren des (0,026-Gm.-PVA-0,005-Mol-$CuSO_4$-0,4-Mol NH_3)-Systems. Daraus sieht man, daß der Zusatz von PVA in diesem Fall keinen Einfluß bewirkt, und daß der Schwerpunkt des selektiven Absorptionsbandes dieser Lösungen 606 mμ, und verglichen mit Abb. 4, die Absorption im nahen Ultraviolett sehr schwach ist.

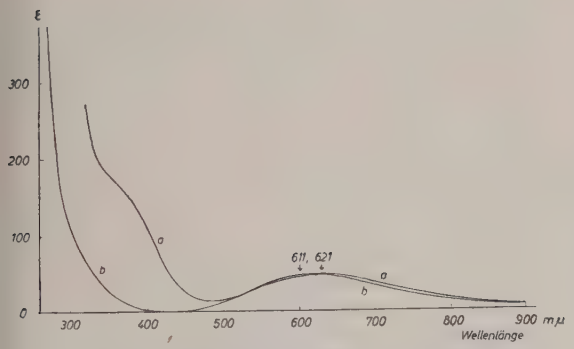


Abb. 4. Absorptionsspektren für (PVA-$CuSO_4$-NH_3)-Lösung und für (Cu-SO_4-NH_3)-Lösung.
a) PVA: 0,026 Gm., $CuSO_4$: 0,005 Mol, NH_3: 0,200 Mol
b) $CuSO_4$: 0,005 Mol, NH_3: 0,200 Mol.

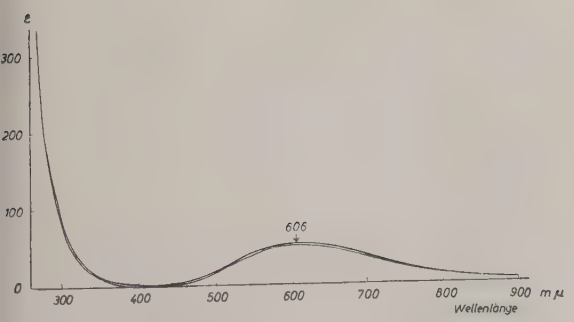


Abb. 5. Absorptionsspektren für (PVA-$CuSO_4$-NH_3)-Lösung und für (Cu-SO_4-NH_3)-Lösung.
PVA: 0,026 Gm., $CuSO_4$: 0,005 Mol, NH_3: 0,400 Mol. Die Kurven mit und ohne PVA stimmen vollkommen überein.

In der 0,005-Mol-$CuSO_4$-Lösung ohne NH_3 haben wir keinen Einfluß in Absorptionsspektren durch Zusatz von PVA (0,026 Gm.) zwischen 300—400 mμ bemerkt.

Diskussion

Der Schwerpunkt der selektiven Absorptionsbande der Kupfer-Ammoniakkomplexsalzlösung im sichtbaren Gebiet liegt in der konzentrierten NH_3-Lösung bei ungefähr 600 mμ und wandert mit abnehmender NH_3-Konzentration nach längeren Wellenlängen zu. Die Struktur der Komplexsalze in dieser Lösung ist daraus als $Cu(NH_3)_6^{++}$ in konzentrierter NH_3-Lösung und als $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ in verdünnter zu vermuten (6a).

Nach unseren Versuchen in Cu-NH_3-Systemen verschiebt sich der Schwerpunkt der Absorptionsbande von 611 zu 606 mμ entsprechend der NH_3-Konzentration von 0,2 und 0,4 Mol. Daraus könnte man folgern, daß die Struktur der gelösten Komplexsalze gemäß der NH_3-Konzentration folgendermaßen variiert: $Cu(NH_3)_4(OH)_2 \rightarrow Cu(NH_3)_5(OH)^+ \rightarrow Cu(NH_3)_6^{++}$.

Die Adsorption von Kupfer an PVA wurde hauptsächlich bei den schwächeren NH_3-Konzentrationen (0,2—0,4 Mol) gemessen, und die adsorbierte Menge wird, wie man aus Abb. 1 ersieht, geringer als 0,4 Mol NH_3 sein. Also ist es als wahrscheinlich anzunehmen, daß das adsorptionsfähige Kupfer zum größten Teil nicht als dissoziiertes Komplexsalz, sondern als undissoziierbare $Cu(OH)_2$ oder $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ vorhanden ist.

Außerdem muß, wenn man annimmt, daß die Komplexionen nur ausschließlich selektiv an PVA adsorbiert werden, die Lösung sich polyelektrolytisch verhalten (10, 11). Weil aber die $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ dieser Lösungen tatsächlich niedriger als $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ des PVA in destilliertem Wasser sind, ist die einseitige Adsorption von Komplexionen wie $Cu(NH_3)_5(OH)^+$ oder $Cu(NH_3)_6^{++}$ allein nicht zu erwarten, trotz der Berücksichtigung des Effektes des äußeren überschüssigen Elektrolyten.

Aus den Absorptionsspektren kann man feststellen, daß PVA, wie unten erwähnt, in geeigneter NH_3-Konzentration durch OH-Radikale an Kupfer koordiniert, und weil $Cu(NH_3)_6^{++}$ viel beständiger ist als Kupferkomplexsalze, die OH-Radikale als

Liganden enthalten (12), wird die Koordination von $Cu(NH_3)_6^{++}$ an PVA nicht zu erwarten sein.

PVA adsorbiert ungefähr 0,0001 Mol Cu als $Cu(H_2O)_4^{++}$ aus der 0,01-Mol-$CuSO_4$-Lösung und, wie aus der Abb. 1 ersichtlich, einige Prozent des totalen Kupfers als $Cu(NH_3)_5(OH)^+$ oder $Cu(NH_3)_6^{++}$ aus konzentrierter NH_3-Lösung. Wenn sie auch ausschließlich als Ionen selektiv an PVA adsorbieren, wird das polyelektrolytische Verhalten bei dieser geringen Adsorption nicht in Erscheinung treten. Da die Werte der adsorbierten Komplexsalze im ganzen NH_3-Konzentrationsbereich und auch die Adsorption der negativen Ionen unbekannt sind und da die adsorbierte Menge von Kupfer in Wirklichkeit gering ist und überdies unser hauptsächliches Interesse auf das Verhalten in niedriger NH_3-Konzentration gerichtet war, wurde die Donnan-Korrektion in allen Fällen fortgelassen. Doch wurde zum Vergleich die Donnan-Korrektur für $Cu(H_2O)_4$-SO_4-Lösung und $Cu(NH_3)_6SO_4$-Lösung unter der Annahme berechnet (9), daß die Gegenionen SO_4 an PVA nicht adsorbieren. Die Adsorptionsmenge nach dieser Korrektur wurde in Abb. 1 ebenfalls dargestellt.

Die Kurve a der Abb. 2 bedeutet, daß nur die gesättigt adsorbierte Menge von Kupfer in 0,005-Mol-$CuSO_4$-Lösung die eigentlich adsorptionsfähige Struktur habe und das nicht adsorbierbare Kupfer als Komplexionen wie $Cu(NH_3)_5(OH)^+$ oder $Cu(NH_3)_6^{++}$ mit ihr im Gleichgewicht in Lösung ist.

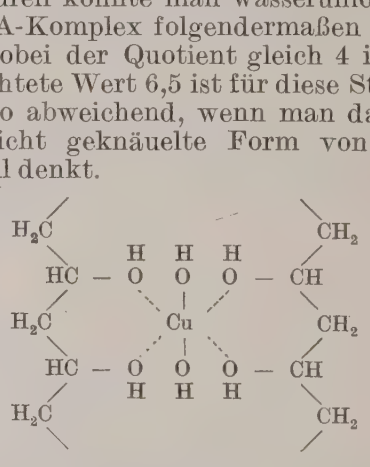
Aus den Absorptionsspektren ist zu folgern, daß sich Kupfer nur in geeigneter NH_3-Konzentration mit PVA als Komplexsalz bildet (Abb. 4), aber in starken NH_3-Konzentrationen der PVA das Kupfer nicht mehr koordiniert (Abb. 5). Diese Tatsachen stimmen mit den Ergebnissen der oben diskutierten Adsorptions- und Viskositätsmessungen überein. Ammoniak hindert also die Adsorption von Kupfer an PVA. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch bei Mannit beobachtet (6b): Durch Zusatz von Mannit in verdünnter $CuSO_4$-NH_3-Lösung verstärkt sich die Absorption im Ultraviolett und nahen Ultraviolett, aber mit zunehmender NH_3-Konzentration wird sie wieder schwach. In 0,01 Mol Mannit und 0,01-Mol-$CuSO_4$-Lösung entsteht keine klare Lösung unter 0,2 Mol NH_3.

Dies zeigt, daß Kupfer-PVA-Komplexsalz dem Kupfer-Mannit-Komplexsalz ähnlich ist. Als Zusammensetzung solcher Komplexsalze von Kupfer und niedermolekularen Oxyverbindungen, z. B. Hexit, gibt Lieser (3) $C_6H_{16}O_{10}Cu_3$. In der Zellulose koordinieren aber nicht alle OH-Radikale mit Kupfer stöchiometrisch, da sie mizellartig gelöst ist (2).

Wie schon erwähnt, beträgt der Quotient (Gm. PVA), (Mol des adsorbierten Cu) 2,2 –2,5 für kleine PVA-Konzentrationen. In der sehr verdünnten PVA-Konzentration sind demnach ein Cu mit zwei benachbarten cis-ständigen OH des PVA verknüpft.

Wenn die NH_3-Konzentration im (PVA-$CuSO_4$-NH_3)-System sehr schwach ist (Abbildung 3, Kurve b links, und die beistehende vergrößerte Abbildung), nimmt $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ linear mit zunehmender NH_3-Konzentration ab. Extrapoliert man diese Linie auf $\frac{\eta_{sp}}{c_p} = 0$, so könnte man glauben, daß das Molekül von PVA in dieser NH_3-Konzentration, d. h. in 0,005 Mol $CuSO_4$ und 0,008 Mol NH_3, vollkommen geknäuelt ist.

Angenommen, daß dabei alle NH_4OH mit Cu reagieren, bildet sich 0,004 Mol $Cu(OH)_2$. Wenn sich dieses $Cu(OH)_2$ vollkommen mit PVA verbände, müßte gelten Quotient (Gm. PVA) / (Mol Cu $(OH)_2$) = = 0,026 : 0,004 = 6,5 sein, d. h. ein Cu verbindet sich mit 6,5 Grundmolekülen von PVA, und es entsteht der grüne Niederschlag. Strukturell könnte man wasserunlöslichen Cu-PVA-Komplex folgendermaßen annehmen, wobei der Quotient gleich 4 ist: Der beobachtete Wert 6,5 ist für diese Struktur nicht so abweichend, wenn man dabei an eine dicht geknäuelte Form von PVA-Molekül denkt.



Mit zunehmender NH_3-Konzentration löst sich dieser Komplex. Daraus könnte man konstatieren, daß die OH-Radikale, die mit Cu koordinieren, durch NH_3 nacheinander umgesetzt werden, wodurch die obenerwähnte Netzwerkstruktur aufgelöst wird.

Es ist lange bekannt, daß PVA mit Borax ein Gel bildet. Diese Erscheinung wird heute durch eine dreidimensionale Netzwerkbildung wie oben erklärt (13). Im Falle von PVA-Kupfer tritt keine homogene Gelierung ein, sondern es scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, vielleicht deshalb, weil $Cu(OH)_2$ selbst nicht wasserlöslich ist.

Herrn Prof. Dr. N. Sata schulden wir großen Dank für seine anregende und fördernde Anteilnahme an dieser Untersuchung.

Den Herren Dr. S. Yamada, S. Nakahara und H. Ito und Fräulein M. Shigemoto sind wir für ihre Beratung über Komplexsalze bzw. für die Absorptionsspektrenmessungen ebenfalls zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Diese Untersuchung wurde zum Teil auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Zusammenfassung

1. Polyvinylalkohol verbindet sich mit Kupfer in schwach alkalischer Lösung von $CuSO_4$ und ergibt ein grünes Komplexsalz, welches in Wasser unlöslich, im Ammoniakwasser aber löslich ist.

2. Die Zusammensetzung dieses Komplexsalzes wird aus Adsorption, Viskosität und Absorptionsspektren erschlossen.

Literatur

1) Klotz, I. M. und H. G. Curme, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 939 (1948); Klotz, I. M. und H. A. Fiess, ebenda **74**, 887 (1952).

2) Z. B. Messmer, E., Z. phys. Chem. **126**, 369 (1927).

3a) Lieser, T., Lieb. Ann. Chem. **528**, 276 (1937).

3b) Lieser, T. und R. Ebert, ebenda, **532**, 89 (1937).

4) Rosenblatt, F., Z. anorg. Chem. **207**, 217 (1932).

5) Traube, W. und F. Kuhbier, Ber. **69**, 2655 (1936).

6a) Kubota, M., J. Chem. Soc. Japan **62**, 509 (1941).

6b) Kubota, M., ebenda **62**, 915 (1941).

7) Klotz, I. M., F. A. Walker und R. P. Pivan, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1486 (1946).

8) Snell, F. D. und C. F. Snell, Colorimetric methods of analysis **1**, S. 143 (1936, New York).

9) Scatchard, G., I. H. Scheinberg und S. H. Armstrong, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 535 (1935).

10) Scholtan, W., Makromol. Chem. **11**, 131 (1953).

11) Saito, S., Kolloid-Z. **137**, 93 (1954),

12) Tsuchida, R., Die Farbe und Struktur der Metallverbindungen (japanisch), S. 148 (1944, Osaka).

13) Deuel, H. und H. Neukom, Makromol. Chem. **3**, 13 (1949).

Aus der Kyoto-Universität, Kyoto (Japan)

Fasern aus Polyvinylalkohol

Von Ichiro Sakurada

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Oktober 1954)

Der Polyvinylalkohol wurde in Deutschland von W. O. Herrmann und W. Haehnel (1) entdeckt und von H. Staudinger und Mitarbeitern (2) näher untersucht. Herrmann und Haehnel waren auch die ersten, die Fäden aus Polyvinylalkohol herstellten (3). In der Tat ist es ohne besondere Schwierigkeiten möglich, Polyvinylalkohol zu Fäden zu verspinnen.

Da der Polyvinylalkohol wasserlöslich ist, hatten Herrmann und Haehnel, sowie andere Forscher bei ihren Versuchen in erster Linie die Verwendung von Polyvinylalkoholfäden für medizinische Nähfäden oder wasserlösliche Fäden im Auge. In Deutschland ist ein derartiges Material unter der Bezeichnung „Synthofil" von der Fa. B. Braun, Melsungen, in den Handel gebracht worden.

Ein einfacher Weg, aus dem wasserlöslichen Polyvinylalkohol Fasern herzustellen, die in kochendem Wasser nicht schrumpfen und eine ziemlich hohe Festigkeit besitzen, ist in Japan ausgearbeitet worden (4). Die härtende Nachbehandlung der Polyvinylalkoholfäden, die in einer Kombination der Erhitzung und Acetalysierung besteht, ist das Wesentlichste für das Verfahren.

Die Fäden aus Polyvinylalkohol wurden in Japan „Vinylon" genannt, und die Produktion an Vinylon betrug im Jahre 1953 8,6 Millionen lbs.

1. *Herstellung von Polyvinylalkohol*

Man erhält Polyvinylalkohol nach Herrmann und Haehnel durch Verseifung von Polyvinylacetat. Diese Verbindung ist von F. Klatte bei der Einwirkung des Lichtes auf das vom gleichen Forscher zuerst hergestellte Vinylacetat (5) entdeckt worden (6). Vinylacetat entsteht durch kata-

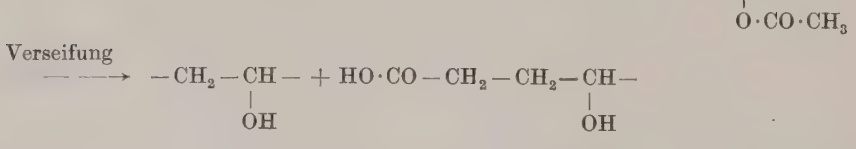
lytische Anlagerung von Essigsäure an Acetylen:

$$CH_3COOH + CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CHOCOCH_3$$

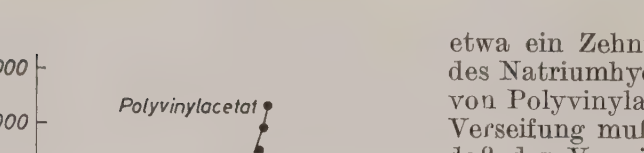
Für die technische Polymerisation lassen sich Block-, Lösungsmittel-, Emulsions- oder Suspensions-Polymerisationsverfahren anwenden. Die Polymerisate müssen so hochmolekular sein, daß sie nach der Verseifung Polyvinylalkohol vom Durchschnittspolymerisationsgrad 1000—2500 (7) liefern. Es sei hier bemerkt, daß bei der Verseifung der technischen Produkte sehr selten eine polymeranaloge Umsetzung stattfindet. Der Grund liegt darin, daß bei der Polymerisation des Vinylacetats eine Kettenübertragung an dem H-Atom der Acetylgruppen stattfindet, so daß verzweigtes Polyvinylacetat gebildet wird. Die Verzweigung verschwindet bei der Verseifung, weil die Verzweigungsstelle eine Esterbindung ist (8). Bei solchen verzweigten Polyvinylacetaten ist die Abnahme des mittleren Polymerisationsgrades bei der Verseifung nicht zu vermeiden.

In Abb. 1 wurde der Durchschnittspolymerisationsgrad des Polyvinylacetats und des aus diesem erhaltenen Polyvinylalkohols in Abhängigkeit von dem Verlauf der Blockpolymerisation verglichen (9). Es ist bemerkenswert, daß der Durchschnittspolymerisationsgrad des Polyvinylacetats mit dem Weitergang der Polymerisation stark zunimmt, während der des Polyvinylalkohols fast unverändert bleibt. Die Übereinstimmung des Polymerisationsgrades am Anfang der Polymerisation deutet darauf hin, daß die Zunahme des Polymerisationsgrades des Polyvinylacetats auf die Verzweigung durch Kettenübertragung zurückzuführen ist. Wenn auch die Frage noch offen bleibt, ob nicht noch eine andersartige Verzweigungsreaktion, die zum verzweigten Polyvinylalkohol führt, abläuft, so ist diese wahrscheinlich nicht so stark.

Die Verseifung wird gewöhnlich mit alkoholischem Natriumhydroxyd durchgeführt. In der Tat ist die Reaktion nicht eine Verseifung sondern Alkoholyse, so daß



Verseifung



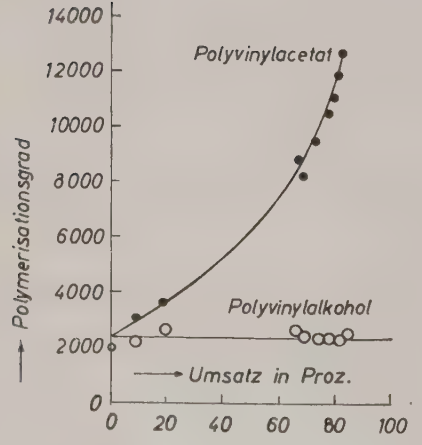


Abb. 1. Polymerisationsgrad von Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol in Abhängigkeit vom Verlauf der Polymerisation

etwa ein Zehntel der berechneten Menge des Natriumhydroxyds für die Herstellung von Polyvinylalkohol ausreicht (10). Diese Verseifung muß so weit getrieben werden, daß der Verseifungsgrad größer als 99 % wird, weil sonst die Acetylgruppe einen störenden Einfluß bei der Stabilisierung ausübt. Das Produkt muß auch von dem anhaftenden Salz, dem Natriumacetat, das im Laufe der Verseifung gebildet wird, befreit werden.

2. *Herstellung der Spinnlösung und die Verspinnung*

Obwohl es möglich ist, unter Verwendung des Wassers als Lösungsmittel den Polyvinylalkohol trocken zu verspinnen, wird gewöhnlich Naßverspinnen bevorzugt (11), weil zur Zeit Stapelfasern hergestellt wer-

en. Zur Herstellung von Fäden nach dem Naßspinnverfahren werden gewöhnlich äßrige Lösungen mit einem Polyvinyl-lkoholgehalt von etwa 12 bis 18 % ver-endet. Manchmal wird eine kleine Menge von 0,5 bis 2 %) Natriumsulfat der Spinn-ösung zugesetzt, um die Koagulation zu rleichtern.

Das Naßspinnen erfolgt im wesentlichen nter Benutzung der für Viskoserayon aus-ebildeten Technik, in der ein salzhaltiges Fällbad verwendet wird. Die Spinnlösung wird gewöhnlich bei einer Temperatur von twa 70° C gehalten und durch Düsen in in sulfathaltiges Fällbad gesponnen. Wie us Tabelle 1 hervorgeht, sind als Koagu-ationsmittel, Natrium- oder Ammonium-ulfat am zweckmäßigsten, während Chloride weniger geeignet sind (12).

Tabelle 1

Vergleich der Koagulationskräfte der verschiedenen Salze

Salz	Koagulationskraft ($1/n$)*)
$(NH_4)_2SO_4$	1,00
Na_2SO_4	1,43
K_2SO_4	1,43
$ZnSO_4$	0,71
$CuSO_4$	0,71
$MgSO_4$	1,00
$Al_2(SO_4)_3$	1,00
H_2SO_4	0
$NaNO_3$	0,28
KNO_3	0,38
NaCl	0,32
$MgCl_2$	0
$CaCl_2$	0
HCl	0
K_2CrO_4	0,7

*) n gibt die Konzentration der Elektrolytlösung in Normalität an, bei der Koagulation der Polyvinylalkohollösung sich deutlich bemerkbar macht.

Die Zusammensetzung des Fällbades ist gewöhnlich wie folgt:

Na_2SO_4 380 —400 g/l,
$ZnSO_4$ 20 —30 g/l
oder $(NH_4)SO_4$ 350 —400 g/l,

und die Temperatur beträgt 35 —45° C. Die Fäden durchlaufen eine Fällstrecke von etwa 1 m und werden anschließend einer Verstreckung bis zu 80 % unterworfen, so daß in einem Arbeitsgang Fasern von einer genügend hohen Festigkeit erhalten werden. Die Fasern werden dann unter Vermeidung der Schrumpfung getrocknet. Die erhaltenen Fasern sind zunächst noch im warmen Wasser löslich und müssen der stabilisierenden Nachbehandlung unterworfen werden.

3. *Stabilisierende Nachbehandlung*

Die stabilisierende Nachbehandlung bezweckt eine Erhöhung der Schrumpf- oder Lösungstemperatur der Fasern und besteht in der Erhitzung der Fasern in Luft (13) oder wässerigen Salzlösungen (14). Gewöhnlich wird Trockenstabilisierung in heißer Luft bevorzugt. Die Temperatur der Behandlung ist 210 —230° C und die Dauer 15 Sekunden bis 5 Minuten. Längere Erhitzung bei niedriger Temperatur ist nicht zweckmäßig. Nach einer geeigneten Erhitzung und nachherigen Formalisierung schrumpfen die Fasern, selbst bei der einstündigen Erhitzung in kochendem Wasser, nur um 1 —3 %.

Tabelle 2 zeigt den Effekt der Trockenstabilisierung.

Tabelle 2

Der Effekt der Stabilisierungstemperatur auf die Schrumpfung der fertigen Vinylonfasern

Temp. der Erhitz. in °C	Schrumpfung in % der Ausgangslänge in Wasser bei 45° C	55° C	65° C	75° C	85° C	95° C	Schrumpf.-Temperat.*) i. Trockenzustand
130	1,47	9,23	34,4	61,4	64,2	70,5	158
145	1,89	5,94	22,9	51,7	65,1	69,7	163
160	0,45	1,34	6,69	24,6	50,4	61,1	177
170	0,0	0,0	4,18	12,2	45,8	63,3	181
180	0,0	0,0	2,31	5,5	36,2	65,9	197
190	0,0	0,0	0,90	2,3	7,7	50,1	202
200	0,0	0,0	0,99	1,98	3,43	8,8	196
210	0,0	0,0	0,92	0,44	1,40	2,23	209

* Lufttemperatur, bei welcher die Fasern zu zwei Dritteln ihrer Ausgangslänge schrumpfen.

Obwohl es nicht ausgeschlossen zu sein scheint, daß die Erhitzung allein ausreicht, um die Schrumpfungs- und Lösungstemperatur so weit zu erhöhen, daß dadurch Fasern erhalten werden, die selbst in kochendem Wasser nicht nur unlöslich sind, sondern auch keine Schrumpfung zeigen, ist es vorläufig einfacher, die stabilisierten Fasern der Formalisierung zu unterwerfen (vgl. Tabelle 3). Es sei noch bemerkt, daß stärker verstreckte Fasern niedrigere Schrumpfungstemperatur zeigen.

Die Fasern werden gewöhnlich ohne Waschung stabilisiert, daher enthalten die stabilisierten Fasern noch eine große Menge Natriumsulfat. Dabei ist es sehr wichtig, daß das anhaftende Salz bei der erhöhten Temperatur neutral oder schwach sauer reagiert, sonst tritt Verfärbung ein. Zusatz einer kleinen Menge Borsäure ist zwar sehr wirksam, um die Verfärbung zu vermeiden, aber sie darf nicht für gewöhn-

Tabelle 3

Schrumpfungs- und Lösungstemperatur der Polyvinylalkoholfasern nach der Stabilisierung bei verschiedener Temperatur

Erhitzungsdauer in Sekunden	39	64	124	249
a) Schrumpfungstemperatur				
nach der Stabilisierung bei 210° C	68	68	68	74,5
nach der Stabilisierung bei 220° C	72,5	75,5	—	74,5
nach der Stabilisierung bei 225° C	80	—	—	86
nach der Stabilisierung bei 230° C	86	86	—	—
b) Lösungstemperatur				
nach der Stabilisierung bei 210° C	87	89	—	90
nach der Stabilisierung bei 220° C	91	91,5	94	94,5
nach der Stabilisierung bei 225° C	93,5	94	95	—
nach der Stabilisierung bei 230° C	96	97	—	—

liche Zwecke zugesetzt werden, weil sie gleichzeitig stark hindernd auf den Effekt der Hitzestabilisierung wirkt. Erforderlichenfalls können Fasern zunächst etwa bei 180° C verstreckt (um 0—60 %) und dann anschließend stabilisiert werden.

Auf den Effekt der Stabilisierung übt der Wassergehalt der Fasern einen großen Einfluß aus. Je mehr Wasser die Fasern enthalten, bei desto niedrigerer Temperatur wird der gleiche Stabilisierungseffekt erzielt. Es werden aber technisch gewöhnlich scharf und gleichmäßig getrocknete Fasern dem Stabilisierungsprozeß unterworfen.

Bei der Naßstabilisierung wird hochkonzentrierte (beinahe gesättigte) wäßrige Lösung von Ammoniumsulfat benutzt. Temperatur der Behandlung ist 130—140° C und die Dauer 1—2 Stunden.

Der Effekt der Trocken- sowie Naßstabilisierung läßt sich röntgenographisch deutlich erkennen (15). Das Röntgendiagramm der Polyvinylalkoholfasern wird durch Stabilisierung wesentlich schärfer, und gewisse Netzebenenabstände nehmen dabei etwas ab.

Wir haben kürzlich (16) die Zunahme der Kristallinität der Polyvinylalkoholfasern durch Trockenerhitzung bei verschiedener

Tabelle 4

Vergleich der Netzebenenabstände der Polyvinylalkoholfasern vor und nach der Stabilisierung durch Erhitzung

Interferenz	Vor der Stabilisierung	Nach der Stabilisierung
A_1	8,21 A°	7,64
A_4	4,60	4,54
A_5	s. schw.	3,84
A_6	—	3,13
A_8	—	2,77
I_0	2,45	2,45
I_1	2,22	2,22

Temperatur röntgenographisch verfolgt und die Kristallinität quantitativ ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle 5 angegeben.

Um durch die Stabilisierungsbehandlung eine solche erhöhte Kristallisation zu erhalten, ist es notwendig, daß der Polyvinylalkohol möglichst von den fremden Gruppen, z. B. restlichen Azetylgruppen, frei ist.

4. *Härtung durch Formalisierung*

Wie schon oben bemerkt wurde, sind frisch gesponnene Fasern noch in kaltem Wasser löslich, und Formalisierung im Faserverband mit einer wäßrigen Formaldehydlösung muß selbst unter Anwendung von Salzen als Entquellungsmittel unter milden Bedingungen sehr vorsichtig unternommen werden. Die erhaltenen Fasern sind zwar in kochendem Wasser unlöslich, aber sie erweichen und schrumpfen darin. Nach der Stabilisierung lassen sich die Fasern leicht formalisieren, und die erhaltenen Fasern sind gegen kochendes Wasser beständig. Ein typisches Beispiel der technisch durchgeführten Härtung mit Formaldehydlösung ist folgendes:

> Zusammensetzung des Formalisierungsbades: H_2SO_4 20 %, Na_2SO_4 25 %, HCHO 4 %, H_2O 51 %;
> Temperatur und Dauer der Formalisierung: 75° C, 40 Min.;
> Flottenverhältnis: 1:40.

Abb. 2 gibt den Verlauf der Formalisierung der unter normalen Bedingungen (210° C, 7 Min.) stabilisierten Faser wie-

Tabelle 5

Kristallinität der Polyvinylalkoholfasern nach der Stabilisierung durch Erhitzen

Erhitzungstemperatur ° C Erhitzungsdauer	luftgetrocknet	80 60 Min.	120 100 Sek.	120 5 Min.	160 100 Sek.	200 100 Sek.	225 100 Sek.
Kristallinität in Prozent	30	50	48	49	53	64	68

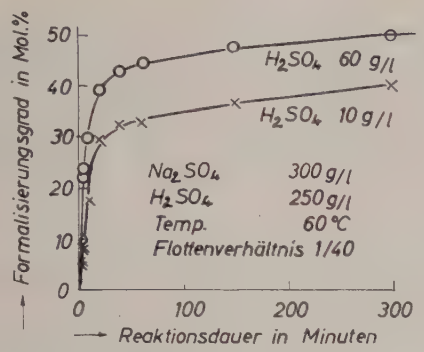


Abb. 2. Reaktionsverlauf der Formalisierung

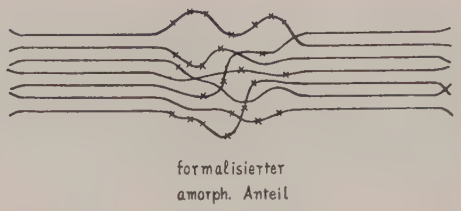
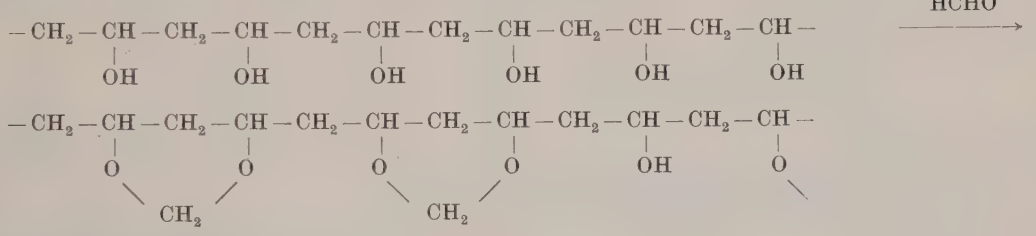


Abb. 3. Stellen der Formalisierung

ler (17). Die Formalisierungsreaktion kann olgendermaßen formuliert werden:



Für den Formalisierungsgrad gilt:

$$\text{Formalisierungsgrad } \% = \frac{\text{Anzahl der substituierten OH-Gruppen}}{\text{Gesamtzahl der OH-Gruppen}} \times 100.$$

Bei der Formalisierung der stabilisierten Polyvinylalkoholfasern findet die Reaktion nur in dem amorphen Anteil der Fasern statt, das Röntgendiagramm bleibt nach der Reaktion unverändert (18), während bei nichtstabilisierten Fasern die Reaktion in das Innere des kristallisierten Anteils eingreift (vgl. Abb. 3). Die hohe Wärmebeständigkeit der Vinylonfasern ist auf die starken Gitterkräfte des Polyvinylalkoholkristalls zurückzuführen.

Die Wärmebeständigkeit der formalisierten Fasern ist von dem Formalisierungsgrad abhängig (Tabelle 6).

Der Formalisierungsgrad des technisch hergestellten Vinylons liegt zwischen 35 bis 40 %. Die Schrumpfung solcher Fasern in Wasser bei 110° C beträgt weniger als 10 %.

Nach der Formalisierung werden die Fasern mit Wasser ausgewaschen, geschnitten und auf die übliche Weise getrocknet.

5. *Eigenschaften der Vinylonfasern*

a) Wasseraufnahme

Wenn auch die Feuchtigkeitsaufnahme der Vinylonfasern verhältnismäßig gering ist, ist sie doch größer als die von Nylon, Perlon und Orlon. Vinylon nimmt bei 50, 65, 80 % r. F. und 20° C etwa 3,5, 5, 7 % Wasser auf. Wenn Vinylon in Wasser getaucht wird, nimmt es 20—30 % Wasser auf.

b) Wasser- und Wärmebeständigkeit

Die Schrumpfung der Vinylonfaser beträgt in kochendem Wasser etwa 2—3 % und liegt in der Größenordnung der Nylon-, Perlon- bzw. Orlonfasern. Obwohl die Trockenwärmebeständigkeit für Vinylonfasern als einer synthetischen Faser hoch genug ist, läßt die Naßwärmebeständigkeit noch zu wünschen übrig, weil, wie schon oben erwähnt, bei Temperaturen höher als 110° C starke Schrumpfung eintritt.

c) Physikalische Eigenschaften

Die Festigkeitseigenschaften des Vinylons sind im allgemeinen denjenigen der be-

Tabelle 6

Abhängigkeit der Wärmebeständigkeit der Fasern in Wasser von dem Formalisierungsgrad

Formalisierungsgrad %	bis 30	30—35	35—40	40—45	45—50
Schrumpfung in Wasser* bei 100° C in % der Ausgangslänge	sehr groß	bis 12	bis 4	2—3	0—2

*) Die Fasern wurden in Wasser bei 100° C 10 Stunden lang erhitzt, aus dem Wasser herausgenommen, im freien Zustand luftgetrocknet und dann gemessen.

kannten synthetischen Fasern ähnlich. Ein Vergleich einiger physikalischer Daten von Vinylon gegen Nylon, Orlon, Dynel, Zelluloseacetat und Viskosereyon nach unserer eigenen Messung an Stapelfasern gibt nachfolgende Tabelle 7 wieder.

mäßig leicht in Äther oder Alkohol löslich sind (20). Schwefel- und Indigo-Farbstoffe lassen sich auch für Vinylon anwenden. Naphtholfärbung scheint ebenfalls geeignet zu sein, aber es muß zunächst eine neue Färbmethode ausgearbeitet werden. Ein

Tabelle 7

Physikalische Eigenschaften des Vinylons im Vergleich zu anderen Kunstfasern*)

Festigkeit g/den.	Vinylon	Nylon	Perlon	Dacron	Orlon	Dynel	Viskose	Acetat
trocken	2—6	4,3	4,7	4,3	2,6	3,7	1,7—3,2	1,1—1,5
naß	1,8—5	3,8	4,1	4,2	2,4	3,7	0,9—2,8	07,—1,5
Dehnung %								
trocken	15—30	50	56	55	33	35	15—25	20—25
naß	20—40	56	60	55	33	35	20—35	25—35
Elastizitätsmodul in kg/mm²	250—1100	140	196	200—400	420	142—415		
Elastizitätsgrad %								
bei Dehnung von 2 %	65	100	—	100	90	86	63	94
bei Dehnung von 3 %	55	100	—	85	80	75	46	85
bei Dehnung von 5 %	43	100	—	67	64	58	35	58
bei Dehnung von 10 %	33	90	—	40	37	35	26	26
Spezifisches Gewicht	1,26	1,15	1,13**	1,40	1,17	1,28	1,52**)	1,30**

*) Nach unserer eigenen Messung an Einzelfasern in Stapelform.
**) Der von der Literatur entnommene Wert.

Im Gegensatz zu anderen synthetischen Fasern und Acetat findet man, daß der Elastizitätsgrad des Vinylons nicht hoch liegt (vgl. Abb. 4) (19). Trotzdem besitzt Vinylon hohe Reib- und Knickbruchfestigkeit.

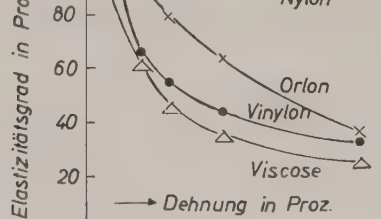


Abb. 4. Vergleich der elastischen Eigenschaften der verschiedenen Fasern

d) Färberisches Verhalten

Wegen der Verwandtschaft zu den Zellulosen lag das Färben mit substantiven Farbstoffen von vornherein nahe. Doch stellte sich heraus, daß die Affinität in vielen Fällen nicht ausreicht, um tiefe Färbungen zu erzielen, weil die Vinylonfasern eine viel kleinere Anzahl an freien OH-Gruppen enthalten als Zellulose. Für Vinylon-Färbung sind solche substantiven Farbstoffe geeignet, die nur eine oder höchstens zwei SO_3-Na-Gruppen enthalten und verhältnis-

Reihe von Acetatfarbstoffen ergaben bisher die besten Resultate, wenn auch die Affinität etwas geringer ist.

Die mikroskopische Struktur hat auch engen Zusammenhang mit den färberischen Eigenschaften des Vinylons. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, besteht Vinylon aus einer Haut und einem inneren Kern (24), die

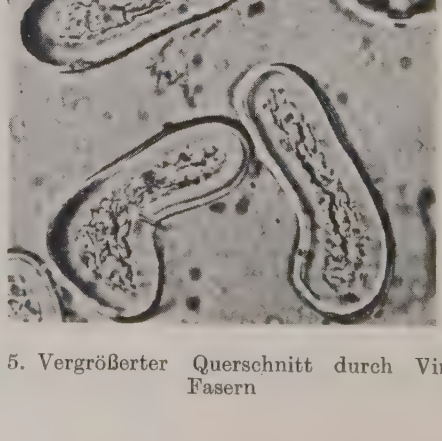
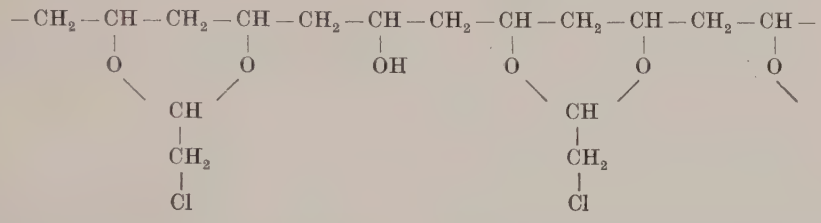


Abb. 5. Vergrößerter Querschnitt durch Vinylon-Fasern

Haut ist dicht, und bei der Färbung wird meistenteils der Farbstoff nur von dem äußeren Anteil aufgenommen, daher ergeben sich bei Vinylon bei üblicher Ausfärbung Pastelltöne.

Man kann durch Herabsetzung der Stabilisierung, Formalisierung oder durch einen Schrumpfprozeß die Farbstoffaufnahme erleichtern. Diese Verfahren haben nur geringe Bedeutung, da es meist unerwünscht ist, die gewöhnlich schon als niedrig empfundene Heißwasserfestigkeit und Elastizität des Vinylons noch weiter zu vermindern.



e) Beständigkeit gegen Chemikalien

Vinylon hat eine hohe Beständigkeit gegen Alkalien, organische Lösungsmittel und Öl. Die Säurebeständigkeit ist etwas größer als die von Nylon.

Wie aus der obigen kurzen Beschreibung zu entnehmen ist, liegt Vinylon in bezug auf die Textileigenschaften zwischen Chemiefasern auf Cellulosebasis und typischen synthetischen Fasern wie Nylon, Perlon und Orlon. Wir können vielleicht sagen, daß es sehr auffallend ist, daß Vinylon keine auffallenden Eigenschaften besitzt.

6. *Weitere Entwicklungsmöglichkeiten*

Vinylon ist der Sammelname für Fasern aus Polyvinylalkohol. Da diese Verbindung ein makromolekularer, mehrwertiger Alkohol ist, gibt es verschiedene Möglichkeiten, um durch chemische Reaktionen die Eigenschaften der Fasern zu modifizieren. Vom technischen Gesichtspunkt aus kommt in erster Linie Acetalisierung mit anderen Aldehyden oder Aldehydabkömmlingen als Formaldehyd in Frage, da die Acetalisierung von Polyvinylalkoholfasern bei Vorhandensein von Wasser glatt vor sich geht.

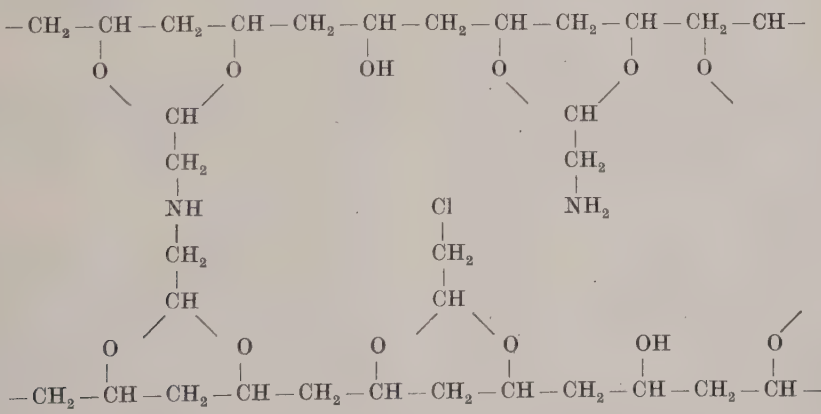
Hier sollen kurz einige Untersuchungen, die in unserem Laboratorium durchgeführt wurden, erwähnt werden.

Vinylon C (22). Acetalisierung mit Chloracetaldehyd ergibt Vinylon C.

Obwohl dieses Vinylon außer etwas erhöhter Chemikalienbeständigkeit keinen besonderen Vorteil hat, ist Vinylon C als Ausgangsmaterial für chemische Umsetzungen des Vinylons wichtig, da die Cl-Atome reaktionsfähig sind.

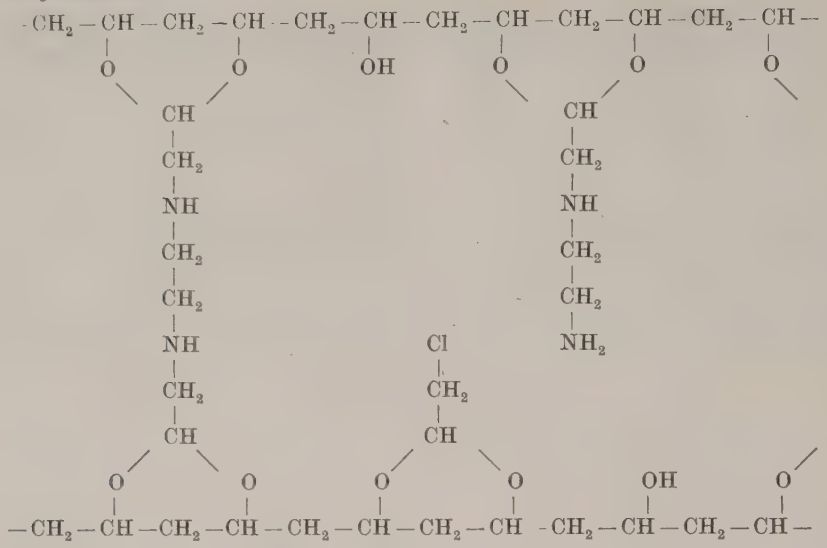
Vinylon AN (22). Durch Reaktion von Vinylon C mit Ammoniak oder anderen Aminen wird „animalisiertes Vinylon", Vinylon AN, erhalten.

Reaktion mit Ammoniak



Vinylon AN, das durch Einwirkung von Ammoniak oder Diamin auf Vinylon C erhalten wird, besitzt eine große Anzahl freier NH_2-Gruppen, daher sind solche Fasern ebenso gut wie Wolle mit sauren Farbstoffen anfärbbar. Wie zu erwarten, werden bei derartigen Reaktionen Brücken zwischen den Makromolekülen gebildet, und die Fasern zeigen eine erhöhte Warm-

Reaktion mit Äthylendiamin



wasserbeständigkeit (bis 140 C). Außerdem besitzt Vinylon auch einen höheren Elastizitätsgrad als das normale Vinylon.

Acetalisierung mit aromatischen Aldehyden (23). Vinylone, die durch Acetalisierung mit aromatischen Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, Chlorbenzaldehyd, erhalten werden, zeigen ebenfalls bessere Elastizität, besonders bei kleinen Dehnungen.

Acetalisierung mit Dialdehyden (24). Untersuchungen über Vinylon AN lassen erkennen, daß Brückenbildung zwischen Fadenmolekülen die Warmwasserbeständigkeit des Vinylons stark erhöht. So wurden Untersuchungen mit Dialdehyden, z. B. Glyoxal, Malon-Dialdehyd, Tetramethoxypropan usw., durchgeführt. Besonders eingehend wurden Acetalisierungen mit Acetalylsulfiden $(CH_3O)_2\,CH \cdot CH_2S_x \cdot CH_2CH\,(OCH_3)_2$, x = 1, 2 oder 4, durchgeführt. Die Warmwasserbeständigkeit hängt von dem Acetalisierungsgrad ab, ist aber unabhängig von dem Schwefelgehalt. Die Tabelle 8 zeigt die Beziehung zwischen dem Acetalisierungsgrad und der Warmwasserbeständigkeit (die Fasern wurden vorher unter normalen Bedingungen stabilisiert).

Die mit Acetalylsulfiden acetalisierten Polyvinylalkoholfasern wurden Vinylon S genannt. Obwohl die Knotenfestigkeit der mit Dialdehyden acetalisierten Vinylone etwas niedrig ist, haben sie einen neuen Weg zu Vinylon geöffnet: Es wurde kürzlich gefunden, daß bei der Acetalisierung mit Acetalylsulfiden oder anderen Dialdehyden für die Herstellung von warmwasserbeständigem Vinylon die Stabilisierung durch Erhitzung nicht unbedingt nötig ist. Bei solchen Prozessen ist die Einheitlichkeit des Polyvinylalkahols nicht wichtig, da die Kristallisation bei der Stabilisierung nicht in Frage kommt. Untersuchungen über die Vinylon-Herstellung aus nur teilweise verseiften Polyvinylacetaten und verschiedenen Copolymeren des Vinylalkohols sind jetzt im Gange.

Acetalisierung mit Nonylaldehyd (25). Um die Elastizität des Vinylons zu erhöhen, wurde Acetalisierung mit Nonylaldehyden vorgenommen. Durch Nonalysierung wird eine Paraffingruppe in den amorphen Anteil der Faser eingeführt, und es kann nach diesem Verfahren selbst bei der Acetalisierung ohne Spannung eine Faser erhalten werden, die hohe Elastizität wie Orlon und Dynel zeigt (vgl. Abb. 6).

Tabelle 8

Acetalisierungsgrad und Warmwasserbeständigkeit von Vinylon S

Acetalisierungsgrad in Prozent	> 5	> 10	> 15	> 20	> 25
Zeigt weniger als 2 % Schrumpfung nach einstündiger Erhitzung in Wasser bei	110° C	120° C	130° C	140° C	150° C

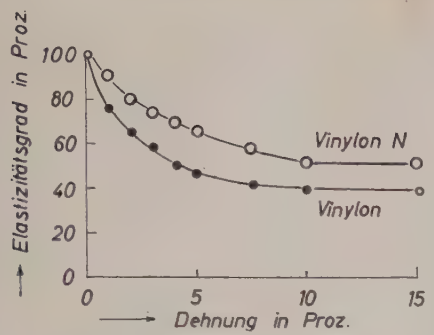


Abb. 6. Vergleich des Elastizitätsgrades von gewöhnlichem Vinylon und Vinylon N

Vinylon stellt also eine synthetische Faser dar, die durch verschiedene chemische Möglichkeiten noch weiter entwickelt werden kann.

Literatur

1) Herrmann, W. O. und W. Haehnel, Ber. **60**, 1658 (1927).
2) Staudinger, H., K. Frey und W. Starck, Ber. **60**, 1782 (1927).
3) Franz. Pat. 732 895, Cons. elektrochem. Ind. GmbH. (1932).
4) Ital. Pat. 384 831 (1942), Jap. Pat. 147 958 (1941), 157 076 (1943), 159 234, 159 235, 159 236 (1943), Japan Inst. Chem. Fibre Inc.; Jap. Pat. 153 812 (1942), Kanegafuchi Boseki K. K.
5) DRP. 271 381 (1912).
6) DRP. 281 687, 281 688.
7) Sakurada, I. und K. Fujikawa, Chem. High Polymers, Japan **2**, 143 (1945); A. Nakajima, ibid. **7**, 57 (1950).
8) Osugi, T., Chem. High Polymers, Japan **5**, 123 (1948); O. L. Wheeler, S. L. Ernst und R. N. Crozier, J. Polymer. Sci., **8**, 409 (1952); O. L. Wheeler, E. Lavin und R. N. Crozier, J. Polym. Sci. **9**, 257 (1952).
9) Inoue, R. und I. Sakurada, J. Polym. Sci. Chem. High Polymers, Japan **7**, 211 (1950).
10) Studies on synthetic fibers, Japan **2**, 192 (1944).
11) Kawakami, H., Ann. Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **6**, 217 (1941); S. Lee, J. Kawakami und K. Yoshimatsu, J. Soc. Chem. Ind., Japan **44**, 227 (1941).
12) Nagai, E., Ann. Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **5**, 5 (1940).
13) Lee, S., H. Kawakami und K. Hitomi, Ann. Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **5**, 115 (1940).
14) Jap. Pat. 153 812 (1942), Kanegafuchi Boseki K. K.
15) Fuchino, K., Ann. Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **6**, 267 (1941); Sakurada, I. und K. Fuchino, Bl. Inst. Phys. Chem. Res. **21**, 1077 (1942).
16) Sakurada, I., Y. Nukushina und Y. Sone, Symp. Macromol. Chem. (Torino), Sept./Okt. 1954.
17) Sakurada, I. und N. Nakamura, Chem. High Polymers, Japan **8**, 476 (1951).
18) Sakurada, I. und K. Fuchino, Bl. Inst. Phys. Chem. Res. **21**, 1077 (1942).
19) Sakurada, I. und W. Tsuji, Annual Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **10**, **11**, 180 (1954); N. Mori, ibid. **10**, **11**, 134 (1954).
20) Private Mitteilung von S. Iwasaki.
21) Hirabayashi, K., Ann. Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **4**, 11 (1939).
22) Sakurada, I., A. Yamamoto und Y. Sakaguchi, Kobunshi-Tembo **6**, 59 (1952).
23) Suyama, E. und E. Kozuki, Ann. Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **6**, 245 (1941).
24) Sakurada, I., A. Yamamoto, T. Yasutake und W. Tsuji, Ann. Rep. Japan Inst. Chem. Fibers **10**, **11**, 55 (1954).
25) Sakurada, I., T. Yasutake und N. Mort, Ann. Meeting Japan Inst. Chem. Fibers (13. Juni 1954).

Aus den Chemischen Laboratorien der Lucknow-University, Indien

Zur Viskosität der Systeme: Wasser-propionsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen und Wasser-buttersaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen (Teil III)

*Von A. N. Bose und Jagdish Misra**)

(Eingegangen am 1. Juni 1954)

Vorausgehend wurde über Viskositätsmessungen an den Systemen Wasser-crotonsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen und Wasser-kaprylsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen berichtet (1). In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von Wasser/propionsaurem Natrium mit verschiedenen Alkoholen und Wasser/buttersaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen diskutiert.

Experimentelles

Alle Alkohole wurden nach den früher angegebenen Methoden gereinigt (1). Die Propionsäure und die Buttersäure p. A. (B. D. H.) wurden zweimal unter vermindertem Druck destilliert.

Auch die Herstellung der Lösungen erfolgte auf dem in (1) geschilderten Wege. Die Konzentration des Propionats und Butyrats war in jedem Falle 1,0 n. Die Tabellen I und II geben die Viskositäten der Lösungen unter verschiedenen Bedingungen wieder (in Centipoise).

Diskussion

a) System Wasser/propionsaures Natrium: Lösungen bis zu 50 % Propylalkoholgehalt konnten ohne Schwierigkeiten hergestellt werden. Der um eine CH_2-Gruppe längere Butylalkohol erlaubt dagegen nur noch eine wäßrige Propionatlösung mit

*) Übersetzt von Dr. K. Jaeckel (Marburg/L.)

Tabelle 1

Viskosität des Systems Wasser/propionsaures Natrium und Alkohol mit Natriumchlorid — Temperatur: 35°

Alkohol	Konzentration	No NaCl	N/5 NaCl	N/10 NaCl	N/20 NaCl	N/40 NaCl	N/80 NaCl
Methyl	10%	1,260	1,293	1,279	1,262	1,276	1,264
	20%	1,499	1,539	1,526	1,512	1,512	1,512
	30%	1,608	1,658	1,637	1,626	1,623	1,622
	40%	1,736	1,770	1,761	1,750	1,746	1,750
	50%	1,728	1,766	1,730	1,730	—	—
Propyl	10%	1,412	1,438	1,427	1,415	1,410	1,409
	20%	1,753	1,793	1,773	1,766	1,760	1,760
	30%	2,212	2,281	2,308	2,256	2,230	2,220
	40%	2,590	2,682	2,265	2,600	2,600	2,591
	50%	2,751	2,881	2,819	2,787	2,780	2,781
Butyl	10%	1,448	1,473	1,467	1,451	1,448	1,448

Tabelle 2

Viskosität des Systems Wasser/Natrium und Alkohol in Gegenwart von Natriumchlorid - Temperatur 30° C

Alkohol	Konzentration	No NaCl	N/5 NaCl	N/10 NaCl	N/20 NaCl	N/40 NaCl	N/80 NaCl
Methyl	10%	1,603	1,632	1,614	1,605	1,603	1,602
	20%	1,852	1,898	1,863	1,867	1,852	1,852
	30%	2,086	2,136	2,121	2,100	2,089	2,086
	40%	2,112	2,184	2,151	2,136	2,138	2,140
	50%	2,092	2,164	2,181	2,126	2,134	2,127
Propyl	10%	1,895	1,910	1,998	1,965	1,955	1,898
	20%	2,247	2,267	2,274	2,277	2,258	2,260
	30%	2,650	2,742	2,701	2,695	2,688	2,680
	40%	3,081	3,154	3,134	3,081	3,075	3,056
	50%	3,383	3,566	3,474	3,444	3,434	3,430
Butyl	20%	2,647	2,739	2,697	2,650	2,648	2,647
	30%	3,286	—	3,527	3,351	3,320	3,316
	40%	3,613	—	3,783	3,708	3,658	3,624
	50%	4,000	—	4,067	4,027	4,016	4,008

10 % Butylalkohol. Nun liegt bei 35° C die Löslichkeit des Butylalkohols in Wasser bei etwa 10 %. Man kann daher annehmen, daß das Propionat keinen Einfluß auf die Löslichkeit des Butylalkohols ausübt. Das weist auf wichtige Zusammenhänge (bezüglich der Löslichkeit) zwischen der Kettenlänge des Natriumsalzes und der des Alkohols in der wäßrigen Lösung hin.

b) System Wasser/buttersaures Natrium: Hier lösen sich Methyl-, Propyl- und Butylalkohol leicht bis zu 50 %, aber der um eine CH_2-Gruppe längere Amylalkohol nur bis maximal 5 %.

Alkohole mit längerer Kohlenstoffkette als der des Natriumsalzes lösen sich also nicht (oder nur in geringem Maße) in dessen wäßriger Lösung.

c) Nach Tab. 1 erniedrigt sich die Viskosität keiner Lösung durch Zusatz von Natriumchlorid. Sie wächst in allen Fällen mit steigender NaCl-Konzentration. Es ist anzunehmen, daß bei den untersuchten Propyl- und Butylalkoholkonzentrationen Wassermoleküle durch Alkoholmoleküle ersetzt werden, die sich zwischen den Natriumköpfen des Propionats befinden. Daher entfällt die Frage nach der Hydratation der Alkoholmoleküle, die sich nun in der Palisadenschicht (palisade layer) und zwischen den Natriumköpfen des Salzes aufhalten; so bewirkt der Zusatz von Natriumchlorid ein Ansteigen der Viskosität.

Der einzige Unterschied im Verhalten des Propyl- und Methylalkohol-Systems ist der, daß die Viskosität bei 50 % Methanolgehalt kleiner ist als bei 40 %. Beim Propanol wurde eine solche Erniedrigung der Viskosität nicht beobachtet.

d) Nach Tab. 2 verhält sich das Butyrat-System ebenso wie das Propionat-System. Auch hier erniedrigt aus ähnlichen Gründen der Zusatz von Natriumchlorid bei keiner Alkoholkonzentration die Viskosität.

Die hier diskutierten Gemische verhalten sich ähnlich wie das Crotonat-System (2).

Lediglich beim Cyprylat-System bleibt die Viskosität für 40 und 50 % Methanolgehalt gleich. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich der großen Differenz in der Länge der Ketten gegenüber den drei anderen Natriumsalzen zuzuschreiben.

Bei höheren Methanol-Konzentrationen (50 %) ist die Aggregation des Natriumpropionats, -butyrats und des -crotonats weniger ausgeprägt als bei niedrigeren. Daher ist die Viskosität bei 50 % Methanolgehalt gering.

Wir danken Herrn Dr. A. Chatterji, Head of the Chemistry Department, für sein Entgegenkommen. Einer von uns (J. M.) dankt dem Scientific Research Grants Committee für ein Stipendium zur Durchführung der Arbeit.

Zusammenfassung

Die Viskosität der Systeme Wasser/propionsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen und Wasser-buttersaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen wurde untersucht. Die Ergebnisse wurden im Rahmen der in den vorhergehenden Veröffentlichungen (1, 2) aufgestellten Hypothese diskutiert.

Summary

The viscosity of the system water-sodium propionate and different alcohols (2) and water-sodium butyrate and different alcohols has been determined. The results have been discussed on the basis of the hypothesis given in the previous papers (1, 2).

Literatur

1) Bose und Misra, Kolloid-Z. **133**, 108 (1953).
2) Bose und Misra, Kolloid-Z. **133**, 110 (1953).

Aus den Chemischen Laboratorien der Lucknow-University, Lucknow, Indien

Untersuchung der Oberflächenspannung der Systeme:

1. Wasser-propionsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen
2. Wasser-buttersaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen
3. Wasser-crotonsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen
4. Wasser-caprylsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen

*Von A. N. Bose und Jagdish Misra**)

(Eingegangen am 1. Juni 1954)

Die Oberflächenspannung wäßriger Seifenlösungen ist häufig untersucht worden. Um die Unterschiede zwischen den kolloiden und ionisch bedingten Eigenschaften der Seifenlösungen festzustellen, haben die meisten Autoren die Oberflächenspannung unter- und oberhalb der kritischen Mizellkonzentration gemessen und den Einfluß von Natriumchlorid, Natriumhydroxyd und Salzsäure geprüft. Bisher ist aber die Oberflächenspannung wäßriger Seifenlösungen kaum in Gegenwart verschiedener Nichtelektrolyte untersucht worden. Angelescu und Popescu (1) zwar haben solche Messungen in Gegenwart von Kresol durchgeführt und die Ergebnisse mit den entsprechenden Viskositäten verglichen, und Desalbres (2) hat den Einfluß von Cyclohexanol, 8-Hydroxy-p-methan und Terpinol auf die Oberflächenspannung des Natriumdodecylsulfats untersucht. Darüber hinaus existieren jedoch bisher keine derartigen Messungen. So wurden folgende Messungen an den Systemen 1. Wasser-propionsaures Natrium, 2. Wasser-buttersaures Natrium, 3. Wasser-crotonsaures Natrium und 4. Wasser-caprylsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen durchgeführt.

Experimentelles

Die Substanzen wurden nach den in den vorhergehenden Veröffentlichungen angegebenen Verfahren gereinigt (3, 4).

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte mit dem Traubeschen Stalagmometer, das auch von anderen Autoren bei Seifenlösungen verwendet wurde. Nach jedem Experiment wurde das Stalagmometer mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Die Messungen erfolgten im Thermostaten. Die Tropfenzahl wurde auf 10 bis 15 Tropfen Lösung pro Minute einreguliert bei allen Lösungen. Die Meßgenauigkeit war 0,05 Tropfen. Die untenstehende Tabelle enthält die Meßergebnisse.

Diskussion

a) System Wasser-propionsaures Natrium: Zusatz von Methanol erniedrigt die Oberflächenspannung der Lösung von 54,31 dyn/cm auf 33,64 im Bereich von 10—50 % Gehalt an Alkohol. Für reinen, wäßrigen Methylalkohol ergibt sich im gleichen Konzentrationsbereich eine Abnahme der Oberflächenspannung von 55,40

*) Übersetzt von Dr. K. Jaeckel (Marburg/L.)

Tabelle

Oberflächenspannung in dyn/cm verschiedener Alkohole in wäßriger Lösung mit den Natriumsalzen der Propionsäure, Buttersäure, Crotonsäure und Caprylsäure bei 35° C.

Name des Alkohols	10%	20%	30%	40%	50%
	1-n-Na-Propionat				
Methyl-	54,31	46,89	42,10	36,96	33,64
Propyl-	39,72	26,10	24,28	24,05	23,80
Butyl-	23,27	—	—	—	—
	1-n-Na-Butyrat				
Methyl-	51,07	45,23	40,60	36,09	33,10
Propyl-	36,63	26,69	24,98	24,36	23,83
Butyl-	23,20	22,50	22,50	22,50	22,37
	1-n-Na-Crotonat				
Methyl-	52,90	45,60	41,96	38,05	34,73
Propyl-	31,49	26,49	26,60	24,45	23,96
	0,5-n-Na-Caprylat				
Methyl-	33,46	33,00	32,00	32,10	30,38
Butyl-	23,10	22,21	22,06	22,00	22,10
Amyl-	19,81	19,53	18,76	—	20,66
	Oberflächenspannung des Alkohols in Wasser				
Methyl-	55,40	47,51	41,90	38,03	34,01
Propyl-	33,41	—	—	—	—
Butyl-	[31,54; 5%]				

Oberflächenspannung des Na-Salzes in Wasser

1) 1-n-Na-Propionat	66,39
2) 1-n-Na-Butyrat	59,03
3) 1-n-Na-Crotonat	60,35
4) 0,5-n-Na-Caprylat	32,93

auf 34,44, also ähnlich der in der Seifenlösung. Damit hat das Natriumsalz der Propionsäure keinen Einfluß auf das Wasser-Methanolgemisch.

Steigt bei Propanolzusatz dessen Konzentration von 10 auf 20 %, so fällt die Oberflächenspannung der Lösung von 39,72 auf 26,10. Weiterer Alkoholzusatz erniedrigt diesen letzteren Wert nicht mehr wesentlich. Damit unterscheidet sich dieses Gemisch also von dem vorangehenden. Eine 10%ige wäßrige Propanollösung hat eine Oberflächenspannung von 33,41, während dieser Wert bei Gegenwart des Propionats auf 39,72 steigt und bei 20 % Alkoholkonzentration wieder auf 26,10 fällt. Die Oberflächenspannung der wäßrigen Natriumpropionatlösung beträgt 66,39. Eine 10%ige Zugabe von Alkohol erniedrigt diesen Wert nicht stärker als bis zur Oberflächenspannung, die dem 10 %igen Wasser-Alkoholgemisch entspricht. Die Wirkung des Propionats ist also wesentlich stärker als die des Alkohols. In diesem Falle ordnen sich die Moleküle nicht wieder und die Lösung verhält sich normal. Aber oberhalb von 10 % Gehalt an Alkohol fällt die Oberflächenspannung ab, weil sich die Moleküle in bestimmter Weise anordnen und damit anders als bei 10 % Propanolgehalt verhalten. Bei höheren Propanolkonzentrationen erreicht die Oberflächenspannung den Wert des Propylalkohols, d. h. 23,8 dyn/cm.

Bei Butanolzugabe ist die Oberflächenspannung mit 23,27 etwas niedriger als bei einer 10%igen Methanol- oder Propanollösung. Ihr Verlauf geht im wesentlichen parallel mit dem des reinen Butanols. Hier findet also keine erneute Anordnung der Moleküle statt.

b) System Wasser-buttersaures Natrium: Der Einfluß von Methanol und Propanol ist bis auf kleine Differenzen in den Oberflächenspannungswerten ähnlich wie beim Propionatsystem.

Nur bei Butanolzusatz bleibt die Oberflächenspannung fast bei allen Konzentrationen konstant. Daher muß in diesem Falle bei allen Lösungen stets auf eine Anordnung der Moleküle geschlossen werden, die immer dieselbe Struktur hat.

c) System Wasser-crotonsaures Natrium: Die Oberflächenspannung bei Methanolzusatz ist hier etwas größer als im gleichen Falle bei den Propionat- und Butyratlösungen. Wahrscheinlich wirkt sich hier der Einfluß der ungesättigten Säure aus. Ansonsten ist das Verhalten dasselbe wie bei den anderen Gemischen.

Bei 10 % Propanolgehalt ist die Oberflächenspannung niedriger als beim Propionat- und Butyratsystem, auch gegenüber der reinen wäßrigen Lösung des Propanols (10 %). Alle anderen Werte liegen etwas höher als im Propionat- und Butyratsystem.

d) System Wasser-caprylsaures Natrium: Hier zeigt sich bei Methanolzusatz ein deutlicher Unterschied gegenüber den anderen Gemischen. Im Vergleich zu den anderen Natriumsalzen liegt die Oberflächenspannung der 0,5-n-wäßrigen Natriumcaprylatlösung wesentlich niedriger. Die Oberflächenspannungswerte bei anderen Alkoholkonzentrationen unterscheiden sich kaum.

Wird die Butanolkonzentration von 10 auf 20 % erhöht, so ändert sich die Oberflächenspannung um 0,9, während bei anderen Lösungen meist die Werte bleiben. Es ist anzunehmen, daß sich die 10%ige Lösung von den anderen unterscheidet, was schon aus den Viskositätsmessungen (3) gefolgert wurde.

Auf Grund der größeren Kettenlänge des Amylalkohols liegt die Oberflächenspannung in diesem System niedriger als mit Butanolzusatz. Hier sind die Werte bei allen Konzentrationen praktisch konstant. Daher wird sich mit der Konzentration die Molekülstruktur nicht ändern, was ebenfalls schon aus den Viskositätsmessungen geschlossen wurde (3).

e) Für eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes einer Säure, die Alkohole löst, muß die Oberflächenspannung des Salzes (in wäßriger Lösung) niedrig sein. Die Solubilisationstendenz ist abhängig von der Oberflächenspannung. Je niedriger die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung ist, um so besser kann das Salz als Solubilisator wirken. Das geht aus der Tabelle hervor. Die Oberflächenspannung des 0,5-n-Natriumcaprylats ist wesentlich niedriger als die der anderen Salze (in Wasser). Daher löst dieses System Alkohole besser.

Die Oberflächenspannung von 1,0-n-Propionat beträgt 66,39 und die des Butyrats 59,03. Daher löst sich in letzterem der Butylalkohol, während er im ersten System nur bis zu maximal 10 % solubilisiert wird.

Wir danken Herrn Dr. Chattergi D.Sc. (Allahabad), Dr.-Ing. (Berlin) für sein Entgegenkommen. Einer von uns (J. M.) dankt dem Scientific Research Grants Committee für die Gewährung eines Stipendiums zur Durchführung der Arbeit.

Zusammenfassung

Die Oberflächenspannungen der Systeme: 1. Wasser/propionsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen; 2. Wasser/buttersaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen; 3. Wasser/crotonsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen und 4. Wasser/caprylsaures Natrium mit verschiedenen Alkoholen wurden gemessen, und die Ergebnisse werden im Sinne der in früheren Arbeiten (3, 4) veröffentlichten Hypothese diskutiert.

Summary

The surface tension of the systems (1) water-sodium propionate and different alcohols, (2) water-sodium butyrate and different alcohols, (3) water-sodium crotonate and different alcohols and (4) water-sodium caprylate and different alcohols has been determined and the results have been discussed on the basis of the hypothesis suggested in previous papers (3, 4).

Literatur

1) Angelescu und Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930).
2) Desalbres, Bull. Soc. Chim. (France) **1950**, 26.
3) Bose, A. N. und Jagdish Misra, Kolloid-Z. **133**, 108, 110 (1953).
4) Bose, A. N. und Jagdish Misra, **137**, 37 (1954).

Aus dem Resources Research Institute, Kawaguchi-Saitama, Japan

Über die Beschleunigung der Sedimentation im Gefäß, welches aus zwei Röhren von verschiedenen Durchmessern besteht

Von Katsuya Inouye, Toshiya Uchibori und Tominosuke Katsurai)*

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. August 1954)

Die Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit von Blut im geneigten Proberohr wurde zuerst von Boycott mitgeteilt (1). Nach dieser Mitteilung sind einige weitere Aufsätze mit Theorien über diese Erscheinung veröffentlicht worden.

In diesen Theorien scheint diejenige von Nakamura-Kuroda — trotz ihrer rein phänomenologischen Natur — nützlich zu sein. Durch eingehende experimentelle Untersuchungen bestätigten Nakamura und Kuroda, daß nur die über der Suspension liegende Wand sich an der Beschleunigung der Sedimentation beteiligt. Die Wand ist wirksam für $0 < \Theta < 90°$ (Abb. 1). Die freie horizontale Oberfläche der Suspension entspricht dem Fall $\Theta = 0$, in welchem die Sedimentation nicht beeinflußt wird. Aus der auf dieser Tatsache begründeten einfachen Voraussetzung haben Nakamura und Kuroda eine Formel abgeleitet, die die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Suspension als eine Funktion der Neigung des Proberohrs ausdrückt, und sie konnten diese Formel bestätigen (2).

Als notwendige Folge aus der Nakamura-Kurodaschen Theorie hat Katsurai gezeigt, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit der Suspension in einem aus zwei Röhren zusammengesetzten Gefäß (Durchmesser des oberen Rohrs kleiner als der des unteren) zunimmt, und, daß die Größe der Zunahme im oberen Rohr nur von dem Verhältnis zwischen den Schnittflächen der zwei Röhren bestimmt ist. Es wurde in einem vorläufigen Experiment zunächst nur diese Tatsache verifiziert (3). Da die weiteren Studien über den Gültigkeitsbereich dieser Folge von Interesse in Bezug auf den Sedimentations-

*) Verantwortlicher Mitautor. Adresse: 476, 1-chome Shimo-ochiai, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan.

mechanismus der Suspensionen zu sein scheinen, haben wir die Experimente unter verschiedenartigen Bedingungen ausgeführt. In diesem Bericht seien die erhaltenen Resultate zusammengefaßt.

Denken wir uns die beiden verschieden geformten Gefäße *I* und *II* (Abb. 1) mit Suspension gefüllt und setzen folgenderweise:

s = Sedimentationskonstante der Suspension, d. h. Höhe der klaren Flüssigkeitsäule, welche im Gefäß *I* in der Zeiteinheit entsteht,

h = Sedimentationsgeschwindigkeit im oberen Teil des Gefäßes *II*, d. h. der im oberen Rohr des Gefäßes *II* in der Zeiteinheit entstehende Zuwachs an klarer Flüssigkeitssäule,

A_1 = Schnittfläche des oberen Rohres im Gefäß *II*,

A_2 = Schnittfläche des unteren Rohres im Gefäß *II*.

Nach der Nakamura-Kurodaschen Vorstellung findet die Sedimentation an jedem Ort, an dem überhaupt Sedimentation möglich ist, mit der Sedimentationskonstante s statt, also z. B. an den Stellen a und b des Gefäßes *II*. Weiter wird behauptet, daß es nur eine horizontale Grenzebene zwischen der Suspensionsphase und der überstehenden Flüssigkeit gibt und daß die Lage der Grenzebene durch die Invarianzbedingung der gesamten Volumina der überstehenden Flüssigkeitsteile bestimmt wird. Also haben wir die Gleichung

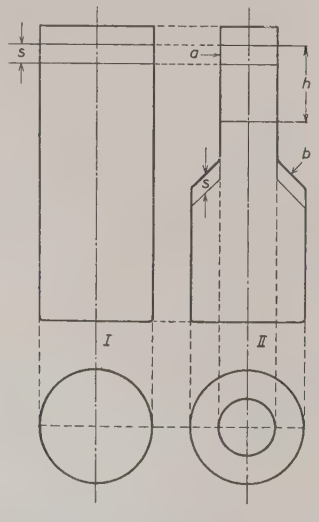


Abb. 1. Zur Ableitung der Formeln [1] und [2]

$$A_1 h = A_1 s + (A_2 - A_1) s, \qquad [1]$$

oder

$$h = \frac{A_2}{A_1} s. \qquad [2]$$

Der Hauptzweck dieser Arbeit ist die Prüfung der Gültigkeit dieser Formel.

Für die Experimente wurden die folgenden 7 verschieden geformten Gefäße ausgewählt (Abb. 2). In dem Gefäß Nr. $1 \sim 4$ variieren die Verhältnisse A_2/A_1. In den Nr. 5 und 6 bleibt A_2/A_1 konstant, aber es variieren die Verhältnisse zwischen den Höhen der oberen und unteren Röhren. In Nr. 7 ist das Verhältnis A_2/A_1 gleich mit denen der Nr. 3 angenommen, aber die absoluten Werte von A_2 und A_1 sind als ein Viertel von denen der Nr. 3 angenommen. Alle Gefäße sind gleich hoch. Für die Untersuchungen wurden die Suspensionen von menschlichen Erythrocyten, als Beispiel eines monodispersen Kolloids, und Ruß und Zinkoxyd, als Beispiele für polydisperse Kolloide, ausgewählt. Die Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit wurden bei 30° C ausgeführt.

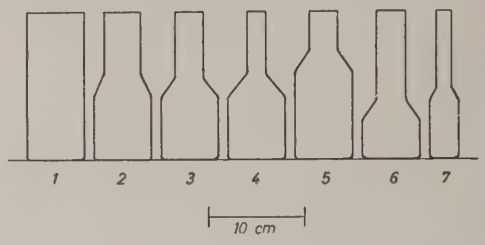


Abb. 2. Formen der Versuchsgefäße

1. *Menschliche Erythrocyten-Suspensionen*

Die etwa 5%ige Suspension der menschlichen Erythrocyten in physiologischer NaCl-Lösung wurde auf übliche Weise hergestellt. Die Sedimentationskonstante wurde durch Messung des gleichmäßigen Verlaufs der Sedimentation im Gefäß Nr. 1 bestimmt.

In den Gefäßen Nr. $2 \sim 7$ verläuft die Sedimentation nicht gleichmäßig. Sie verläuft in zwei Stufen, erst mit einer, dann mit einer anderen jeweils ungefähr konstanten Geschwindigkeit, die etwas größer als die vorherige ist. Für Gefäß Nr. 3 ist die Beobachtung in Abb. 3 dargestellt. Der Winkel φ zwischen den zwei Geraden *I* und *II* nimmt mit der Zunahme des Verhältnisses A_2/A_1 ab. Also ist φ im Gefäß Nr. 4 am kleinsten, der Unterschied zwischen der Sedimentationsgeschwindigkeit am größten.

Wenn wir die mittleren Werte der Sedimentationsgeschwindigkeiten in der zweiten Stufe für die Nr. $2 \sim 7$ nehmen, sehen wir, daß Formel [2] ziemlich gut erfüllt ist. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. h (beob.) bedeutet die wirklich beobachtete Sedimentationsgeschwindigkeit und h (ber.) die mittels der Formel [2] berechneten Werte [h (beob.) für Gefäß Nr. $1 = s$].

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
A_2/A_1	1	2.57	4.12	9.07	4.21	4.17	4.16
h (beob.), mm/Min.	0.081 (s)	0.19	0.33	0.71	0.34	0.32	0.32
h (ber.), mm/Min.	0.081	0.208	0.334	0.735	0.341	0.338	0.337
h (beob.)/h (ber.)	1.00	0.91	0.99	0.97	0.99	0.95	0.95

2. *Ruß-Suspension in Äthylalkohol*

Die Zusammensetzung der Suspension ist 1,9 g Ruß (Produkt von Tokyo Gas-Werk) pro 100 ccm von 95% Äthylalkohol. Die elektronenmikroskopisch bestimmte Größe der Primärteilchen des Rußes war 250—500 Å. Zuerst wurden die gewogene Menge des Rußes und die Hälfte des entsprechenden Volums des Alkohols in das Gefäß gebracht. Das Gefäß wurde verschlossen und 100—130 mal in senkrechter Richtung geschüttelt,und dann wurde die andere halbe Menge des Alkohols zugefügt. Das Gefäß wurde wieder verschlossen und in den Thermostat gebracht. Nach der Angleichung der Temperatur des Gefäßes auf 30° C wurde das Gefäß auf den Kopf gestellt, und, nachdem die Rußteilchen niedergesunken waren, wurde das Gefäß 30 mal quer geschüttelt um homogene Suspension zu erhalten. Das Gefäß wurde dann stehen gelassen und die Sedimentation jede 20 Sekunden beobachtet.

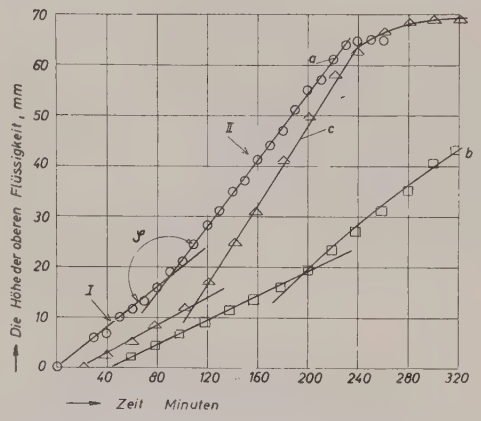


Abb. 3. Sedimentationsverlauf: a) Menschliche Erythrocyten-Suspension in Gefäß Nr. 3, b) Rußsuspension in Gefäß Nr. 2, c) Zinkoxyd-Suspension in Gefäß Nr. 4

Die Sedimentation verläuft wie im Fall von menschlichen Erythrozyten, d. h. gleichmäßig im Gefäß Nr. 1 und in zwei Stufen in allen anderen Gefäßen Nr. 2 ~ 7. Zur Erläuterung ist der Sedimentationsverlauf im Gefäß Nr. 2 graphisch dargestellt (Abb. 3). Wenn wir wieder die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit aus der zweiten Stufe der Sedimentation berechnen, sehen wir, daß die Relation (2) ebenfalls ziemlich gut erfüllt ist. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
A_2/A_1	1	2.57	4.12	9.07	4.21	4.17	4.16
h (beob.), mm/Sek.	0.098 (s)	0.22	0.37	0.84	0.33	0.33	0.28
h (ber.), mm/Sek.	0.098	0.25	0.40	0.89	0.41	0.41	0.41
h (beob.)/h (ber.)	1.00	0.88	0.92	0.94	0.80	0.80	0.68

3. *Zinkoxyd-Suspension in Wasser*

Die Zusammensetzung der Suspension ist 3,6 g ZnO pro 100 ccm Wasser. Zuerst sind die gewogene Menge des Zinkoxydpulvers und die Hälfte des entsprechenden Volums des Wassers ins Gefäß gebracht. Das Gefäß wurde ca. 100 mal geschüttelt und die andere Hälfte des Wassers zugefügt. Die Resultate waren reproduzierbar, wenn die Suspension vor dem Experiment 3 Tage stehen gelassen wurde.

Nach Angleich der Temperatur im Thermostaten wurde das Gefäß auf den Kopf und dann wieder normal gestellt, 30 mal jeweils nach 5 sec, um eine homogene Suspension herzustellen. Das Gefäß wurde dann stehen gelassen und die Sedimentationsgeschwindigkeit alle 20 Sekunden bestimmt. Der Sedimentationsverlauf ist im Ganzen wie in den vorherigen Fällen, d. h. er verläuft in zwei Stufen, und die aus der zweiten Stufe der Sedimentation erhaltenen Werte geben bessere Resultate. Zur Erläuterung ist der Sedimentationsverlauf im Gefäß Nr. 4 wiedergegeben (Abb. 3). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
A_2/A_1	1	2.57	4.12	9.07	4.21	4.17	4.16
h (beob.), mm/Sek.	0.030 (s)	0.077	0.22	0.41	0.21	0.19	0.21
h (ber.), mm/Sek.	0.030	0.0771	0.124	0.272	0.126	0.125	0.125
h (beob.)/h (ber.)	1.00	1.00	1.77	1.50	1.67	1.52	1.68

Wir sehen jedoch, daß die Abweichung des Verhältnisses h (beob.)/h (ber.) von eins, im Vergleich zu den Fällen von 1 und 2, ziemlich groß ist. Vielleicht ist diese Abweichung Aggregatsbildungen in der Suspension zuzuschreiben (5).

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Suspension im aus zwei Röhren bestehenden Gefäß, wobei der Durchmesser des oberen kleiner als der des unteren ist, größer ist als die Sedimentationsgeschwindigkeit derselben Suspension im Gefäß von gleichmäßiger Schnittfläche.

Unter einfachen Voraussetzungen wurde eine Formel abgeleitet, die die Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit als eine einfache Funktion des Verhältnisses zwischen den Schnittflächen von oberen und unteren Röhren angibt.

Der Gültigkeitsbereich der Formel wurde festgestellt durch Sedimentationsexperimente mit den Suspensionen von (1) menschlichen Erythrocyten, (2) Ruß und (3) Zinkoxyd. Es wurde gefunden, daß für (1) und (2) die Formel in einer gewissen Stufe des Sedimentationsverlaufes ziemlich gut erfüllt ist.

Literatur

1) Boycott, A. E., Nature **104**, 532 (1920).

2) Nakamura, H. und K. Kuroda, Keijo J. Med. 8, 256 (1937) [Keijo = Seoul, Korea].

3) Katsurai, T., Bull. Chem. Soc. Japan **23**, 189 (1950.)

4) Für die hydrodynamische Betrachtung über den Sedimentationsvorgang im Gefäß mit geneigter Wand, Vgl. K. Kinosita, J. Colloid Sci. **4**, 525 (1949)

Über die Entropiemethode von Harkins-Jura zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern

Von Erhard Landt (Berlin)

(Eingegangen am 1. November 1954)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift (1) veröffentlichten Untersuchung wurde darauf hingewiesen, daß die von Harkins-Jura definierte Größe

$$\Delta S = \frac{(b_o - b) - (\sigma_o - \sigma)}{T} \qquad [1]$$

nicht als Änderung der Oberflächenentropie bezeichnet werden kann, wenn die Adsorptionsschicht in üblicher Weise als Phase für sich im Kraftfeld des Adsorbens betrachtet wird. b_o bzw. b bedeuten die Benetzungswärmen der reinen bzw. der mit a Mol/cm² Dampf einer Flüsssigkeit beladenen Pulveroberfläche und σ_o bzw. σ die entsprechenden freien Oberflächenenergien. Die Versuchsergebnisse für das System Anatas-Wasser bei 25° C zeigen nun bei 4 mg/g adsorbierter Menge ein breites und flaches Maximum der obigen Funktion [1], dem nach Harkins-Jura ein Minimum der Oberflächenentropie zugeordnet wird. Dieses Minimum würde vom statistischen Standpunkt aus die größtmögliche Ordnung und weitgehendste Orientierung der Adsorptionsschicht darstellen und soll in erster Näherung die adsorbierte Menge angeben, die gerade die molekulare Schicht bildet. Nimmt man 4 mg/g im Maximum an und setzt den Flächenbedarf des Wassermoleküls etwa gleich $10{,}5 \cdot 10^{-16}$ cm², so erhält man eine spezifische Oberflächengröße von 14,05 m²/g, die den mit der „absoluten Methode" erhaltenen Wert von 13,8 m²/g gut bestätigt. Das Maximum von [1] scheint demnach ein ausgezeichneter Punkt zu sein, der allerdings nicht als Minimum der Oberflächenentropie gedeutet werden kann. Es erhebt sich die Frage, welche physikalische Bedeutung dieses Maximum hat, das durch die Beziehung

$$RT \frac{\partial \ln p/p_o}{\partial a} = \frac{q_i - \lambda}{a} \qquad [2]$$

gekennzeichnet ist ($q_i - \lambda = \frac{\partial (b_o - b)}{\partial a}$ = Differenz der isosteren Adsorptionswärme nach Brunauer und Verdampfungswärme der Untersuchungsflüssigkeit).

Zur Lösung dieser Frage führt folgender Weg. Drückt man das Verhältnis Gleichgewichtsdruck durch Sättigungsdruck durch die Beziehung

$$p/p_o = e^{-\frac{q_i - \lambda}{x R T}} \qquad [3]$$

aus, so findet man, daß x in dem untersuchten Bereich der adsorbierten Menge von 2 — 8 mg/g Werte von etwa 2 bis 1,25 durchläuft; dazwischen liegt ein deutlich ausgeprägtes Maximum von etwa 2,5 bei 4 — 4,5 mg/g. Die genaue Bestimmung dieses Maximums hängt einerseits von dem Fehler von $(q_i - \lambda)$ ab, das durch den nicht ganz sicher angebbaren Verlauf von $(b_o - b)$ im fraglichen Bereich bestimmt wird, und setzt andererseits die genaue Kenntnis der p/p_o-Werte voraus,

die nur angenähert aus der Adsorptionsisotherme ermittelt werden konnten. Die physikalische Bedeutung von x erkennt man durch Umformen der Beziehung [3] in

$$x - 1 = \frac{(q_i - \lambda) - RT \ln p_o/p}{RT \ln p_o/p}. \qquad [4]$$

In [4] bedeuten gemäß der Potentialtheorie von Polanyi (2) $RT \ln p_o/p$ das Adsorptionspotential und die Differenz im Zähler die differentielle Kompressionswärme. Das obige Ergebnis lautet demnach: Bezieht man die differentielle Kompressionswärme auf die Einheit des Adsorptionspotentials, so hat diese reduzierte Größe ein Maximum, wenn die monomolekulare Schicht sich voll ausbildet.

Es ergibt sich weiter aus [3]:

$$RT \frac{\partial \ln p/p_o}{\partial a} = -\frac{1}{x} \frac{\partial (q_i - \lambda)}{\partial a} + \frac{1}{x^2} (q_i - \lambda) \frac{\partial x}{\partial a}, \qquad [5]$$

woraus für das Maximum $\left(\frac{\partial x}{\partial a} = 0\right)$ folgt:

$$RT \frac{\partial \ln p/p_o}{\partial a} = -\frac{1}{x} \frac{\partial (q_i - \lambda)}{\partial a}. \qquad [6]$$

Man erkennt, daß das Maximum von [1] mit dem von [4] zusammenfällt, wenn nach [2] und [6] in dem fraglichen Bereich $\frac{q_i - \lambda}{a} = -\frac{1}{x} \frac{\partial (q_i - \lambda)}{\partial a}$ wird. Das ist in der Tat bei dem System Anatas-Wasser der Fall; die Kurven [2] und [5] schneiden sich bei etwa 4 mg/g. Der Schnittpunkt ist wegen des sehr spitzen Winkels, den die Kurven bilden, schwer genau festzustellen. Es steht aber außer Zweifel, daß das Maximum von [1] nicht unterschieden werden kann von dem der reduzierten differentiellen Kompressionswärme, womit der Befund von Harkins-Jura aufgeklärt zu sein scheint.

Die differentielle Kompressionswärme kann natürlich auch in den das System bestimmenden Entropiegrößen ausgedrückt werden. Die Formel [18] in der vorangegangenen Mitteilung (1) lautet:

$$T \bar{s}_{fl} - T \frac{\partial}{\partial a} (a \bar{s}) = (q_i - \lambda) - RT \ln p_o/p,$$

wo $\bar{s}_{fl}$ die Entropie der Flüssigkeit pro Mol und $\frac{\partial}{\partial a} (a \bar{s})$ die differentielle Entropie der Adsorptionsschicht bei der Beladung a pro Mol bedeuten. Man sieht also, daß nicht die Differenz der beiden letzten Entropiegrößen, die mit zunehmendem a monoton abnimmt (s. Spalte 7 der Tabelle 1), entscheidend ist, sondern diese Differenz, bezogen auf die Einheit des Adsorptionspotentials.

Die obigen Überlegungen führen über den Ansatz [1] von Harkins-Jura hinaus, aus dem nicht auf ein Minimum der Oberflächenentropie geschlossen werden kann. Es existiert allerdings im Maximum von [4] eine minimale, auf das Adsorptionspotential 1 bezogene differentielle Oberflächenentropie, was jedoch von Harkins-Jura nicht erkannt worden ist. Der Verfasser ist der Meinung, daß die Bezeichnung „Entropiemethode" gemäß Definition [1] nicht beibehalten werden sollte, und schlägt vor, sie in „Kompressionswärmemethode" umzubenennen, oder vollständig „Methode der reduzierten differentiellen Kompressionswärme". Dieser Name gibt am deutlichsten wieder, was die Maxima von [1] bzw. [4] physikalisch bedeuten.

Es wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein müssen, die allgemeine Gültigkeit der obigen Überlegungen zu prüfen bzw. festzustellen, auf welche Systeme sie Anwendung finden können. Nach Angaben von Harkins (3) hat sich die Entropiemethode auch für andere Systeme bewährt. Darüber hinaus möchte der Verfasser auf die in der Literatur (4) hervorgehobene Tatsache hinweisen, daß $(q_i - \lambda)$ einen Sprung in dem Adsorptionsbereich zeigt, in dem sich die Vollendung der monomolekularen Schicht vollzieht. Auf solche sich jetzt ergebenden Fragen soll in einer folgenden Mitteilung eingegangen werden.

Literatur

1) Landt, E., Kolloid Z. **135**, 91 (1954). Siehe die dort angegebene Literatur.
2) Brunauer, St., The Adsorption of Gases and Vapors (Princeton 1945), S. 237.
3) s. l. c. 1) 15.
4) s. l. c. 2), S. 289 und 295.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Privatlaboratorium Dr. R. Köppen, Bad Salzuflen

Verzögerung des katalytischen Wasserstoffperoxyd-Zerfalles durch Gifte als Untersuchungsmethodik an Abwässern

Von Rudolf Köppen

(Eingegangen am 1. November 1954)

Reaktionsverzögerungen an Katalysatoren (1) können zum Nachweis (2) für Stoffe, insbesondere auch für biologische Gifte bei der Charakterisierung des Wassers in der modernen Wirtschaft herangezogen werden. Dazu sind neben einfacher Versuchstechnik Katalysatoren mit festgelegter Aktivität erforderlich, bei denen die Beschleunigung der Wasserstoffperoxyd-Spaltung außer durch die interessierenden Hemmstoffe nicht oder nur durch übersehbare Faktoren verringert werden kann.

Als Edelmetallkatalysatoren werden entweder Platinblech oder Platin-Kieselgelkatalysatoren (3, 4, 5, 6 und 7) in Mischung mit inaktiven Stoffen, z. B. einem aus Kaolin gewonnenen Al_2O_3/SiO_2-Gemisch verwendet. 1 cm² Platinblech wird vor jeder Reaktion nach Waschen in HNO_3, Wasser und Spiritus in einer Spiritusflamme geglüht und so die Oberfläche in einen Zustand immer gleicher Anfangsaktivität gebracht. Im andern Fall wird 0,5 g eines hochaktiven 17%igen Pt-Kieselgelkontaktes (3) mit 10 g gespaltenem Kaolin gut durchmischt und davon für jede Reaktion 0,1 g eingesetzt. Die Reaktionslösung besteht aus 20 ccm der interessierenden Flüssigkeit und 0,5 ccm 30%igem Perhydrol. Bei Messungen im alkal. Gebiet war die Lösung durch NaOH auf 0.17 n gebracht. Für die Reaktionsgefäße und Meßapparate ist eine einfache, abgerundete Form erforderlich, die ein „hartnäckiges Haften von oberflächenaktiven Stoffen auf ein Mindestmaß herabsetzt. Gemessen wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit direkt als O_2-Vol. in reinem Wasser und der interessierenden Lösung, wobei wertvoll der zeitliche Verlauf über 5 Minuten sein kann. 1 Mol. KCN in 200 000 Liter Wasser setzt die Zerfallsgeschwindigkeit auf die Hälfte herab. Das Wasser wurde in einem Destillier-Apperat aus Jenaer Glas nach Dr. Stadler aus Leitungswasser, in dem etwas $KMnO_4$ gelöst war, gewonnen. Auf die von Bredig erreichte Empfindlichkeit für Platinsole (2) wird zu Gunsten einer leichten Reproduktionsmöglichkeit verzichtet. 1 Mol. Ammoniumsulfocyanid in 2000 Liter Wasser sind erforderlich, um die Zerfallsgeschwindigkeit von H_2O_2 auf die Hälfte herabzusetzen.

Beachtet werden muß, daß außer den sogenannten Giften normale anorganische Salze in praktisch auftretenden Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit negativ beeinflussen. Vom Magnesiumhydroxyd ist dies bekannt (8 und 9). Im vorliegenden Fall setzt bereits die normale Härte eines Leitungswassers die Zerfallgeschwindigkeit auf die Hälfte herab. Aber auch im Gebiet $p_H = 6{,}7$ setzt Magnesiumsulfat (0,5%) die Geschwindigkeit von 3 auf 2 herab. Außer Magnesiumsalzen wirken andere Salze, hemmen in Mischung aber nicht so stark, wie es bei additiver Wirkung sein würde. Hier ergeben sich bei Stoffen, die in Spuren wirksam sind, bei typischen Giften Ausnahmen. Mißt man in einer Lösung mit normalen Salzen und nochmals nach Zugabe von KCN-Spuren, dann bleibt die prozentuale Abnahme erhalten oder wird sogar noch größer, als es die Vergleichsmessung mit reinem Wasser und KCN-Lösung zeigt. Ein anderer Weg, den Grund der Reaktionsminderung festzustellen, kann eventuell nach Adsorption der Giftspuren geschehen. Eine Handels-Aktivkohle gibt nach bisherigen Versuchen aber selbst störende Stoffe an die Lösung ab.

Komplizierter werden die Verhältnisse dann, wenn die katalytischen Wirkungen durch chemische Reaktionen überlagert sein können wie bei weniger stabilen Oxyden. Eine aktivierende Eigenschaft durch Blausäure beim H_2O_2-Zerfall für Eisenoxyde (10) wird bei frisch gefällten Hydroxyden bestätigt, verschwindet aber beim Limonit und künstlichen Hämatit. Auch bei Kupferoxyd und Braunstein zeigt KCN eine Beschleunigung. Bei kolloidem MnO_2, in labiler Form aus $KMnO_4$ gebildet, liegt aber eine Form vor, wo 1 Mol KCN in ca. 10 000 Liter die Zerfallgeschwindigkeit von H_2O_2 auf die Hälfte herabsetzt. Beachtenswert sind weitere Verhältnisse beim Eisen. Bei einem in der Reaktionslösung aus 0,1 ccm 1n $FeSO_4$ mit NaOH gebildeten Ferrioxydhydrat mit einer Gasbildung von 0,1 ccm/Minute wird die Gasbildung nach Zusatz von 0,1 ccm 1n KCN auf 0,5 ccm heraufgesetzt. In Gegenwart von Glykokoll steigt die Gasentwicklung von 0,1 auf 1,5 ccm.

An einer Festlegung der Untersuchungsmethoden mit Edelmetallen und Erforschung der Verhältnisse bei anderen Oxyden wird gearbeitet.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung einer durch Vermittlung der Max-Planck-Gesellschaft von Frau Wagner aus Lambrecht (Pfalz) auf Wunsch ihres verstorbenen Ehemannes Civ.-Ing. Hans Wagner erhaltenen Stiftung begonnen, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Literatur

1) Schoenbein, C. F., J. prakt. Chem. **29,** 340 (1863). [S. 30.
2) Bredig, G., Anorg. Fermente (Leipzig 1901)
3) Köppen, R., Z. f. Elektrochemie **38,** 938 (1932).
4) Manegold, E. und F. Peters, Kolloid-Z. **85,** 310 (1938). [47, 145 (1934).
5) Kuhn, R. und E. F. Möller, Z. angew. Chem.
6) Zechmeister, L. und L. v. Cholnocky, Chem. Ztg. **60,** 655 (1936).
7) Kaufmann, H. P. und J. Baltes, Ber. dtsch. chem. Ges. **70,** 2537 (1937).
8) D'Ans, J. und I. Mattner, Z. angew. Chem. **64,** 448 (1952). [(1950).
9) Pierron, P., Bull. Soc. chim. France **17,** 291
10) Kastle und Loewenhart, Amer. Chem. J. **29,** 397, 563 (1903).

Krumm gewordene Marmorplatten

Von K. Stauss, (Rosenheim)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. Oktober 1954)

Wenn naß gewordene Furniere sich aufbeulen, euchte Brettchen sich werfen, Buchdeckel sich in praller Sonne wellen, Apfelschalen und Brotscheiben sich beim Trocknen kräuseln, so handelt es sich um die bekannte Schrumpfung organischen Materials mit kolloiden Eigenschaften. Bei den von mir 1951 auf Dresdener Friedhöfen entdeckten gebogenen Namenstafeln aus Carrara-Marmor dagegen um anorganische, starre, spröde, 2 cm dicke Platten aus „totem" Stein, von dem man nicht annehmen möchte, daß er auch „arbeitet", wie es der Tischler von mangelhaft getrocknetem Holz sagt. Es liegen also auch in diesen, unter dem Einfluß von Nässe, Frost, Sonnenbestrahlung verwitternden Marmorplatten beträchtliche Spannungen vor, es sind offenbar verborgene Kräfte tätig, und zwar — im Gegensatz zu den geologisch längst studierten Verbiegungen kristalliner Schiefer in langen erdgeschichtlichen Perioden unter hoher Temperatur und gewaltigem Druck — vollzogen sich solche Veränderungen im Porenvolumen, im Korngefüge dieser von Menschenhand geschnittenen Steintafeln schon unter Einwirkung kleiner Kräfte, normaler Temperatur und in verhältnismäßig kurzer Zeit. Denn aus dem eingemeißelten Todesjahr lassen sich ja die Jahre ersehen, in denen sich die seltsamen Wölbungen gebildet haben, es sind nur 4—9 Jahrzehnte.

Abbildung 1

Außer den biegsamen und elastischen Mineralien, Glimmerblättchen und Asbestfasern kennt der Mineraloge noch den Itacolumit, den „elastischen Sandstein" und die „Gelenkmarmore", der Kolloidchemiker weiß von alten Kirchenfenstern, die im Lauf von Jahrhunderten unten dicker geworden sind als oben — das Glas floß unter der Schwerkraft lotrecht nach unten —, der Rheologe erforschte die Gletscher, die als gewaltige Eisströme zu Tal fließen, er beobachtete die Plastizität des Steinsalzes. — Das Wissen um diese fast unleserlich gewordenen Grabtafeln längst vergessener Toter scheint auf den ersten Blick keinen praktischen Wert zu haben. Aus wissenschaftlichen Gründen hielt ich es aber für angebracht, an diese eigenartigen Befunde in Wort und Bild zu erinnern, denn es besteht die Gefahr, daß diese alten Platten bald verschwinden. Der Verfasser wäre dankbar für Nachricht über eventuelle weitere Beispiele (mit Bild) an die Anschrift: Rosenheim-Fürstätt, Lug ins Land 25.

Tagungsberichte

Bericht über die Kunststoff-Tagung 1954

Stuttgart 11. — 15. Oktober

Von K. Jäckel (Marburg/L.)

(Eingegangen am 19. November 1954)

Die erste Vortragsgruppe war **allgemeinen Problemen** gewidmet. Von verschiedenen Standpunkten aus wurden die für Forschung, Verarbeitung und Wirtschaft wichtigen Fragen wie: Steuerreform, Kartellwesen, Nachwuchs, Stand der Kunststoffproduktion und wahrscheinliche Entwicklung sowie die daraus zu folgernden Möglichkeiten, Finanzierung der Forschung insbesondere im Zusammenhang mit dem Aufbau des neuen Darmstädter Kunststoff-Institutes, Ausbau der Materialprüfung zu einer wissenschaftlichen Beurteilung usw. erörtert (Dr. Richard Röhm-Wuppertal-Nächstebeck; Ministerialrat Dr. Brender von der Landesregierung Baden-Württemberg; Prof. Dr. Karl-Heinz Hellwege-Darmstadt; Prof. Dr. Max Haas-Lobberich, Dr. Rudolf Gäth-Ludwigshafen). Ein besonderer Vortrag behandelte die industrielle Formgebung der Kunststoffe vom Standpunkt des Verbrauchers und von künstlerischen und verwendungszweckgerechten Gesichtspunkten aus (Prof. Wilhelm Wagenfeld-Stuttgart).

Zwei weitere Vortragsgruppen betrafen die **chemischen und die physikalischen Probleme** der Kunststoffe. Als erster sprach Prof. Dr. Hermann F. Mark (New York) über **neuartige Hochpolymere in Amerika.** Auf dem Gebiet der plastischen Massen haben sich hochpolymere Substanzen, die gebundenen Phosphor enthalten, methylierte Polystyrole, neue Typen von akrylierten Polyestern und Polyäthern auf Grund verbesserter mechanischer und verarbeitungstechnischer Eigenschaften als neuartige, technisch interessante Substanzklassen erwiesen. Um Kautschuke mit bestimmten, für unseren derzeitigen Begriff vom Kautschuk anscheinend einander widersprechenden Eigenschaften zu erhalten, wurden hochfluorierte Polyacrylderivate darge-

stellt, die je nach der Anzahl der CF_2-Gruppen in den Seitenketten des Fadenmoleküls kautschuk-elastisches bzw. plastisches Verhalten zeigen. Werden die Substituenten als fluorierte Seitenketten mit Sauerstoff-Atomen in der Kette aufgebaut, so erhält man Kautschuke, die nur in hochfluorierten Lösungsmitteln quellbar sind und deren Erweichungstemperaturen sehr niedrig liegen (bis —70° C). Abweichend von der bisherigen statistischen Mischpolymerisation zur Erzeugung bestimmter Kompromisse zwischen verschiedenen Eigenschaften gewinnen jetzt auch technisch die sog. Block- und Pfropfpolymerisate immer stärker an Bedeutung. Bei diesen treten die Eigenschaften der Komponenten nicht mehr gemittelt auf, sondern sie sind überlagert, addiert. Die sog. Pleuronics z. B. mit dem Molekulargewicht von 6—7000 dienen als nichtionische, oberflächenaktive Substanzen, deren besondere Bedeutung in der gleichzeitigen Öl- und Wasserlöslichkeit liegt. Alkyliertes Polystyrol als Pfropfpolymeres mit Vinylacetat ist ein Kautschuk, der sowohl verbesserte elastische Eigenschaften besitzt, als auch Netzmittelwirkung zeigt. Solche Kautschuke verhalten sich mechanisch wie ein guter rußgefüllter Gummi normaler Konstitution. Gewisse Blockpolymere haben sehr gute Fasereigenschaften. Solche Stoffe werden nach dem oben erläuterten „Baukastenprinzip" durch vorausbestimmten Zusammenbau amorpher und kristallisationsfähiger Kettenteile von jeweils beabsichtigter Länge synthetisiert.

Als Beispiel für die Erzeugung neuer Stoffeigenschaften durch Nachbehandlung der hochpolymeren Produkte wurde schließlich noch die mittels Röntgen- bzw. Elektronenstrahlung nachträgliche Vernetzung des Polyäthylens diskutiert und demonstriert. Teflon, das bekanntlich seit je große Verarbeitungsschwierigkeiten bereitet, aber wegen seiner hervorragenden Eigenschaften (Wärmebeständigkeit) ein wichtiges technisches Produkt ist, kann sogar neuerdings mit abgeänderten und verfeinerten Methoden der Pulvermetallurgie versponnen und zu Geweben verarbeitet werden. Diese zunächst dunklen Gewebe lassen sich in Schwefel-Salpetersäuregemischen rein weiß bleichen, ohne ihre Materialeigenschaften einzubüßen!

Dr. A. Höchtlen (Leverkusen) sprach über **chemische Vorgänge bei der Kunststoffverarbeitung.** Die bei der Verarbeitung von Kunststoffen je nach der Substanz, deren Herstellungsart und dem Verarbeitungsvorgang ablaufenden chemischen Reaktionen, insbesondere deren Steuerung bzw. Verhütung, können für die Qualität des Fertigproduktes von großer Bedeutung sein. Derartige Probleme sind in neuester Zeit um so brennender geworden, als die Fertigungsindustrie zur Verarbeitung nicht mehr lediglich hochpolymeres Rohmaterial anfordert und bekommt, sondern in zunehmendem Maße auch monomere und niedrigmolekulare Produkte. Damit wird die chemische Reaktion unmittelbar in den Verarbeitungsvorgang einbezogen (Epoxydharze, ungesättigte Polyesterharze usw.). An gut untersuchten Beispielen aus den wichtigsten Rohstoffklassen wurden die chemischen Vorgänge bei der Verarbeitung diskutiert und die Ergebnisse anwendungstechnisch ausgewertet; so die Herstellung der Phenolharze, ihre Härtung, die Härtung der Novolacke, die der Epoxydharze, bei den Moltoprenen und Vulkollanen die Umsetzung von Isocyanaten mit verschiedensten Komponenten. Neben dem phänomenologischen Ablauf der Reaktionen wird an Beispielen der Mechanismus erklärt. Ausschlaggebend für Kettenwachstum und Vernetzung ist die Zahl der aktivierten Wasserstoffatome im Molekül, deren Anordnung und Reaktivität, Menge und Konstitution z. B. der Isocyanate, die erforderliche Bindungsenergie und die Wirkung zugesetzter Katalysatoren. Neben den thermisch angeregten Abbaureaktionen können bei der Fertigung auch mechanisch bedingte örtliche Überhitzungen auftreten, die zu Krackungserscheinungen des Materials führen. Polymerisate sind im allgemeinen wesentlich temperaturempfindlicher als Polyaddukte und Polykondensate.

Prof. Dr. F. H. Müller (Marburg/Lahn) behandelte die **Kaltverformung von Kunststoffen,** also die bleibende mechanische Deformation hochpolymeren Materials nach einer mechanischen Beanspruchung im festen Zustand. Sie wurde zunächst speziell am Falle der Kaltverstreckung den physikalischen Ablauf nach erläutert. Bekanntlich gewinnen viele Materialien in Gestalt von Fasern, Fäden, Borsten und Bändern erst durch Kaltverstreckung die für eine technische Anwendung erforderliche sehr hohe Reißfestigkeit und Biegsamkeit. Es wurde der grundsätzlich völlig anders verlaufende Kaltverstreckungsvorgang dem jedenfalls schon viel eingehender untersuchten und seit langem geklärten Mechanismus der Warmverstreckung gegenübergestellt (Beispiel Polystyrol/Styroflex, siehe Kolloid-Z. Bd. **99,** 1941).

Eine Filmvorführung erinnerte zuerst an das Typische im Erscheinungsbild der Kaltverstreckung. Das Auffälligste ist die mehr oder weniger deutliche Einschnürung der Proben während der Verstreckung, die den Bereich des schon Verstreckten vom noch nicht Verstreckten trennt. Anders als bei der Warmverformung erfolgt also die Umlagerung der Moleküle von der Anordnung im unverstreckten Ausgangszustand zur mittleren Orientierung im verstreckten Endzustand innerhalb eines relativ engen Bezirkes, der Einschnürungsstelle oder Übergangszone, der Fließzone. Die Fließzone überwandert die Probe im Verlaufe der Verstreckung. Bei der Warmverformung dagegen findet die Umorientierung der Moleküle über die gesamte erfaßte Materiallänge gleichmäßig und stetig vom nicht zum allmählich immer besser orientierten Zustand statt. Es konnte nun durch Analyse des Zug-Dehnungsverhaltens in Kombination mit thermischen Messungen nachgewiesen werden, daß bei der Kaltverstreckung in einem schmalen Bereich der Fließzone das Material während der Verstreckung auf Erweichungstemperatur aufgeheizt ist. Kaltverstrekkung ist also eine modifizierte mit sukzessiver Erweichung verbundene Warmverformung der Probe. Die zur Erzeugung der thermischen Effekte notwendige Energie wird der Zug-Dehnungs-Arbeit entnommen, der Prozeß verläuft irreversibel. Das in der Fließzone im warmen Zustand umorientierte Material friert hinter dieser sofort in dem neuen Ordnungszustand wieder ein. Mit dieser Erkenntnis lassen sich viele Besonderheiten, vor allem der durch Kaltverstreckung häufig besonders starke Vergütungseffekt verstehen. Der technisch verwendete kontinuierliche Prozeß ist in gleicher Weise zu erklären. Ob sich ein Material kaltverstrecken läßt oder nicht, hängt demgemäß nur sekundär von dem chemischen Aufbau, sondern vielmehr von den gewählten zeitlichen und thermischen Verformungsbedingungen ab. So ist selbst das spröde Polystyrol kaltverstreckbar.

Auf der Grundlage dieser neuen Erkenntnisse über die Kaltverstreckung (vergl. noch die kürzlich

rschienenen diesbezüglichen Arbeiten in dieser Zs.) muß nun auch die allgemeine Kaltverformung, bei der also keine ausgeprägten Fließzonen und Einschnürungen mehr auftreten, diskutiert werden. Die speziell an der Kaltverstreckung gewonnenen Erkenntnisse werden also Ausgangspunkt sein können für eine Diskussion des mechanischen Verformungsverhaltens von Kunststoffen im festen Zustand. Ausgangspunkt für eine Diskussion des allgemeinen nicht-linearen Zug-Dehnungsverhaltens der Hochpolymeren von neuem Standpunkt aus, nämlich unter Einbeziehung der bis jetzt vernachlässigten thermischen Effekte.

Dr. H. Peter Frank (New York) sprach über **Permeationsvorgänge in Hochpolymeren.** Die Kenntnis der Gasdurchlässigkeit von Kunststoffen ist für viele Verwendungszwecke erwünscht. Die Permeationskonstante läßt sich aus dem stationären Vorgang der Permeation ermitteln, die Diffusionskonstante aus der Induktionsperiode des Vorgangs und die Löslichkeit aus der Kombination beider Größen bez. unmittelbar aus Sorptionsmessungen. Für einfache Gase, deren Löslichkeit in Hochpolymeren gering ist, gelten die Gesetze von Henry und Fick. Das wird am Beispiele des Polyvinylacetates unter- und oberhalb der Erweichungstemperatur gezeigt. Diffusion ist als aktivierter Prozeß anzusehen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusion und Permeation ermittelte Größen wie Lösungswärme, Aktivierungsenergie usw. werden diskutiert. Für leicht kondensierbare Gase und Dämpfe mit großen Löslichkeiten in den hochmolekularen Stoffen gelten unterhalb der Erweichungstemperatur die oben erwähnten Gesetze nicht mehr streng. Oberhalb der Erweichungstemperatur ist das Ficksche Gesetz noch, allerdings mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten erfüllt; unterhalb der Umwandlungstemperatur wird jedoch das Diffusionsverhalten kompliziert und zeitabhängig.

Zum Abschluß der physikalischen Vorträge sprach nochmals Prof. Dr. Hermann F. Mark (New York), diesmal über **neue Methoden zur Untersuchung von Hochpolymeren.** Ebenso wie für den Wisenschaftler ist auch für den Verarbeiter usw. das Messen der Eigenschaften hochmolekularer Substanzen die einzig konstruktive Methode für weiteren Fortschritt. Dazu ist aber auch die Entwicklung der entsprechenden Theorie und Meßmethoden notwendig. Die Kompliziertheit und insbesondere die Langwierigkeit sicherer Molekulargewichtsbestimmungen von Makromolekülen ist z. B. allgemein bekannt. Hierzu wurde ein verbessertes Hepp-Osmometer beschrieben, bei dem man innerhalb von 20 Min. mit geringen Substanzmengen und bei Temperaturen bis zu +150° C und Molekulargewichten bis herab zu 1000 noch sichere Meßwerte erhält. Das wird so erreicht, daß man nicht eine Einstellung des osmotischen Gleichgewichts durch Durchtritt des Lösungsmittels durch die Membran abwartet, sondern elektronisch einen passenden äußeren Gegendruck (= osmot. Druck der Lösung) einregelt. Eine andere neue Molekulargewichtsbestimmung stammt von P. Debye. In einem inhomogenen elektrischen Feld von 5—10 000 Volt/cm wandern gelöste Makromoleküle gemäß der von der Größe abhängigen Polarisierbarkeit in Richtung auf die Stellen größter Feldstärke. Dadurch stellt sich, und zwar in kurzer Zeit (etwa 15 Min.), ein bestimmtes Konzentrationsgleichgewicht ein. Die Messung erfolgt also praktisch in einer DK-Apparatur mit passend gebautem Kondensator. Aus der Kapazitäts-Zeitkurve kann man nicht nur das mittlere Molekulargewicht, sondern auch die Molekulargewichtsverteilung ermitteln.

Für moderne Untersuchungen an Festkörpern sind heute elektronische Hilfsmittel unentbehrlich. (Dehnungsstreifen, Transistoren, Oszillographen, usw. als Apparatteile und die Kernresonanzmessung als Beispiele für eine elektronische Meßmethode). Mechanische Tests müssen als dynamische Methoden bei variierten Frequenzen und Geschwindigkeiten durchgeführt werden. Man gewinnt so Relaxationsspektren. Nur wenn diese makroskopischen Meßgrößen sinnvoll mit dem molekularen Geschehen im Material in Einklang zu bringen sind, — was also die Entwicklung der Theorie nötig macht — kann Materialprüfung über den vergleichenden Test hinaus weiterführen. Daher sind also derartige Behelfe, wie die bekannten Feder-Kolbenmodelle, zur physikalischen Interpretation des plastisch-elastischen Verhaltens unhaltbar, da sie problemfremd sind und durch sinngemäße molekulare Theorien ersetzt werden müssen. In diesem Zusammenhange wird auf die Arbeiten von Sim Rha und Bueche über eine statistische Methode zur Erfassung der hochpolymeren Eigenschaften hingewiesen. (Der Leser vergleiche hierzu die in Kolloid-Z. erschienenen Arbeiten von Kubát.).

Als technisch relativ neues Kunststoffrohmaterial erobern sich die ungesättigten Polyester immer weitere Anwendungsgebiete. Daher war ihnen die dritte Vortragsgruppe gewidmet.

Dr. Alfred Müller (Ludwigshafen/Rh.) trug über die **Chemie der ungesättigten Polyesterharze bei ihrer Herstellung und Verarbeitung** vor. Unter dem Begriff ungesättigte Polyesterharze versteht die Technik Mischungen verhältnismäßig niederpolymerer Polyester (Molgewicht etwa 3000) mit polymerisierbaren Monomeren, die durch Katalysatorzusatz z. B. mischpolymerisieren. Man erhält unlösliche Produkte, bedingt durch die entstehende Raumnetzstruktur. Im einzelnen wurde über verschiedene Katalysatortypen, deren Gemische und Gemischtkatalysatoren, über die Rolle der Aktivatoren für den Reaktionsablauf und die Wahl bez. Dosierung der Stabilisatoren berichtet. Letztere sind weitgehend von der gewählten Katalysatorart abhängig, dessen Menge die Verarbeitungszeit und die gewünschte Beschaffenheit der Produkte bestimmen. Die klebrigen Oberflächen kaltgehärteter Polyesterstücke sind nicht allein durch den Luftsauerstoff bedingt. Neuerdings kennt man auch nichtklebende Fertigprodukte.

Der Vortrag von Eugen Bock (Leverkusen) behandelte **glasfaserhaltige Schichtstoffe mit ungesättigten Polyesterharzen.** Für die Fabrikation guter glasfaserverstärkter Polyesterprodukte ist die genaue Kenntnis der mechanischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und der Fertigprodukte wichtig. Daher wurden zunächst Glasfasern, Glasgewebe, Glasvliese und die jeweiligen Harze mechanisch getestet, und anschließend erst die in Frage kommenden Kombinationen. Bei 75% Glasfasergehalt zeigte sich ein Optimum für Zug-, Druck- und Biegefestigkeit. Gegenüber der Einzelfaser sind Fäden und Gewebe aus Glas weniger fest. Je geringer der Glasgehalt ist, um so ausgeprägter ist die verstärkende Wirkung auf das Polyesterharz.

Dr. Eugen Kuhr (Troisdorf) gab einen **Überblick über die Verarbeitungsverfahren ungesättigter Polyesterharze.** Da die ungesättigten Polyesterharze

leicht fließen und kalt und warm polymerisierbar sind, können sie auf mannigfaltige Art verarbeitet werden. Im einzelnen wurde das Gießen, das Handauflegeverfahren, das Decken- und Sackverfahren und das Saug- und Preßverfahren erläutert.

Die anschließenden Vorträge waren der Technologie der Kunststoffe gewidmet. Hier wurden verfahrenstechnische Einzelheiten diskutiert, die im Rahmen dieser Zeitschrift lediglich erwähnt sein sollen.

Dr. André Schaerer (Killwangen, Schweiz): **Moderne Verarbeitungsmethoden auf Doppelschnekken** insbesondere für weichmacherfreies Hart-PVC sollen die thermoplastische Formgebung insofern vereinfachen, als damit der Gelatinier- und Strangpreßprozeß in einem Vorgang durchgeführt werden kann.

Dr. Erich Escales (Frankfurt/M.): **Die Vakuumformung thermoplastischer Kunststoffe,** die Platten und Folien zu formen gestattet, ermöglicht neben anderen Vorteilen die schnelle Formgebung bei relativ großflächigen Teilen, u. a. auch von Hart-PVC-Stücken.

Dr. Wilhelm Klein (Marl, Krs. Recklinghausen): **Anwendungstechnische Betrachtungen über neue emulgator- und elektrolytfreie PVC-Typen** zeigen, daß man heute bereits PVC ab K-Zahlen von 55 an herstellen kann, ferner daß glasklare Stücke und starke farblose Folien aus diesem PVC fertigbar sind. Hinsichtlich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften und der Lösungsmittelbeständigkeit sind diese neuen PVC-Typen den bekannten Emulsionspolymerisaten überlegen.

Vier weitere Vorträge befaßten sich mit verarbeitungstechnischen Problemen des Spritzens und Gießens.

Dr. Wilhelm Hasel (Eßlingen): **Erfahrungen mit der Hochfrequenzvorwärmung bei härtbaren Kunststoffen** zeigen, daß neben einer Qualitätssteigerung der Fertigprodukte auch Energie gespart werden kann.

Dipl. Ing. Horst Suhr (Berlin-Charlottenburg): **Meßmethoden für die Kriechstromfestigkeit** wurden verglichen und an Beispielen erläutert.

Dr. Sigmund Wintergerst (München): **Über das Fließverhalten thermoplastischer Kunststoffe.** Stäbe aus Polyäthylen zeigen bei bestimmter Belastung innerhalb eines Temperaturbereiches normales Kriechverhalten. Innerhalb dieses Bereiches kann aber auch ein ruckweises Fließen zu beobachten sein, d. h. der Fließvorgang klingt unter bestimmten Verformungsbedingungen ab, um sich plötzlich wieder erneut, wie zu Anfang, mit größerer Geschwindigkeit fortzusetzen. Dieses ruckweise Fließen wird als Folge von molekularen Sprüngen und Rissen diskutiert. In diesem Zusammenhange wurde auch auf die feinen Haarrisse auf Polystyroloberflächen hingewiesen, die bei bestimmter mechanischer Beanspruchung aus winzigen Löchern herauswachsen.

Ing. Hans Volland (Fürth/B.): **Über die Vermeidung von Einfallstellen, Lunkerbildung und Spannungen bei dickwandigen thermoplastischen Kunststoffteilen und solchen mit unterschiedlicher Wandstärke** gab interessante verarbeitungstechnische Hinweise.

Den letzten Vortragskomplex nahm die Diskussion der ständig an Bedeutung gewinnenden Schaumstoffe auf hochpolymerer Basis ein. Der **Beitrag zur Physik der Naturschäume** von Dr. Helmuth Osken (Bad Wildungen) bestand in einer Erklärung der guten Verwendbarkeit von Schaumkautschuk als Elektrodenkontaktmaterial für medizinische Kurz- und Ultrakurzwellengeräte. Dr. Edgar Baschant (Leonberg/Wttbg.) berichtete über **die Bedeutung des PVC-Schaumes und seine Entwicklungsmöglichkeiten.** Dabei wurden die wichtigsten mechanischen Eigenschaften dieser Schäume, ihre Herstellungsverfahren, die bisherige Entwicklungsgeschichte und die bedeutendsten Anwendungsmöglichkeiten besprochen. In gleicher Art wurden die **Zusammensetzung, Herstellung und Anwendung von Harnstoffschaum** von Dipl. Ing. Rudolf Klingholz (Ludwigshafen/Rh.), **Polystyrolschaumstoffe** von Dr. Fritz Stastny (Ludwigshafen/Rh.) und **neuere Erfahrungen bei der Herstellung von Schaumstoffen auf Polyurethanbasis** von Dr. Rudolf Gäth (Ludwigshafen/Rh.) diskutiert.

Die große Teilnehmerzahl und das starke Interesse an den jeweiligen Einzelbeträgen sah sich von der diesjährigen Kunststofftagung nicht enttäuscht. Es sei dem Referenten erlaubt, zu der in zwei Jahren stattfindenden nächsten Kunststofftagung einen Wunsch zu äußern, der im privaten Kreis wiederholt geäußert wurde. Speziell die Kunststoffverarbeiter erwarten auf ihrem Arbeitsgebiet weniger zusammenfassende Referate, die häufig doch im Allgemeinen und dem Fachmann Bekannten stecken bleiben, als vielmehr klare kurzgefaßte Mitteilungen über neue Ergebnisse und Erfahrungen. Vielleicht ist dieser Wunsch ein konstruktiver Hinweis für kommende Tagungen. Im übrigen darf man die Veranstalter zu der auch dieses Mal ausgezeichnet gelungenen Tagung beglückwünschen.

Die Vorträge erscheinen ausführlich geschlossen im Dezemberheft 54 der Zs. Kunststoffe.

Bücherbesprechungen

Clloides et Gels (Kolloide und Gele). Von J. Duclaux-Paris. VI, 292 Seiten mit 61 Abb. (Paris 1953, Gauther-Villars). Preis: 2000 fr.

Der Autor beabsichtigt, dem Leser mit dem vorliegenden Buch lediglich eine kurze zusammenfassende Darstellung der Kolloidik zu vermitteln. Er verzichtet daher bewußt auf eine mathematische Behandlung einzelner Vorgänge oder Fragestellungen, und ebenso bewußt werden auch theoretische Betrachtungen nur am Rande erwähnt. In den Mittelpunkt der Monographie hat der Autor vielmehr das Experiment gestellt. Wenn die Darstellung dadurch auch etwas einseitig erscheinen mag, so ist das Buch dennoch als brauchbare und orientierende Einführung in das Gebiet der Kolloide zu werten.

In 14 Kapiteln werden die allgemeinen Grundlagen, die Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen, die Methoden zu ihrem Studium sowie die

wesentlichsten Eigenschaften der Kolloide besprochen. Im Anhang sind einige kleine speziellere Kapitel angefügt. Zum vertieften Studium verweist der Verfasser auf einige vorzugsweise im französischen Schrifttum erschienene Bücher.

H. Erbring (Köln)

Die Polyamide. Von H. Hopff-Ludwigshafen, A. Müller und F. Wenger-Zürich. XII, 423 Seiten mit 80 Abb. (Berlin 1954, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 43,20.

Über ein Buch eine Besprechung zu schreiben, dessen Autoren so maßgebende Fachleute sind, erscheint fast überflüssig. Eine zusammenfassende Darstellung über Polyamide, auch wenn sie notwendigerweise vorläufigen Charakter haben muß (wie sich am deutlichsten wohl bei der Theorie der Polymerisationskinetik zeigt), haben sich wohl alle, die mit diesem Gebiet irgendwie beruflich zu tun haben, längst gewünscht. Bisher vorliegende Übersichten, wie die „Nylon Technology" von Inderfurth, hatten nur bestimmte Teilgebiete, z. B. die textilen Probleme behandelt. Erfreulich ist, welche Fülle von technischen Einzelheiten insbesondere im dritten Teil („Polyamide als textile Rohstoffe") auf immerhin knappem Raum untergebracht werden konnte. Andererseits war aus verschiedenen Gründen eine gewisse Stoffbeschränkung nicht zu umgehen. So vermißt man z. B. die Angaben in BIOS 1472 über die Gleichgewichte der Polyaminokapronsäure. Ohne Zweifel ist die Beschaffung dieses Buches für alle Institute, Industrielaboratorien, Betriebsleiter, Patentsachverständige (den einzelnen Abschnitten sind sehr schätzenswerte ausführliche Patentregister angegliedert) und Schulen, die sich praktisch oder theoretisch mit Polyamiden befassen, eine Notwendigkeit, und man kann deshalb den Herausgeber wie den Verlag nur beglückwünschen. Bei einer künftigen Auflage möchte man sich zum Sachverzeichnis auch noch ein Autorenverzeichnis wünschen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Advances in Catalysis (Fortschritte der Katalyse). Von K. Frankenburg-Rideal. XI, 457 Seiten mit mehreren Abb. (New York 1952, Academic Press Inc.). Preis: Dollar 9.50.

Es ist natürlich keine einfache Sache, zu einem Buch Wesentliches zu sagen, das ein Glied einer geschlossenen Reihe monographischer Darstellungen auf dem Gebiete der Katalyse darstellt, wenn man keine Gelegenheit nehmen konnte, die bereits erschienenen Bände einzusehen. Der dem Ref. vorliegende Band IV der Sammlung „Advances in Catalysis" enthält 9 Kapitel, in denen von ebenso viel Autoren recht unterschiedliche Themen behandelt werden: Chemische Vorstellungen von der Katalyse im Krackprozeß (R. C. Hansford), katalytische Spaltung des Wasserstoffperoxyds in homogener, wässeriger Lösung (J. H. Bexendale), Struktur und Sinterung im Krackprozeß verwendeter Katalysatoren (H. E. Ries jr.), Säure-Basen-Katalyse und molekulare Struktur (R. P. Bell), Theorie der physikalischen Adsorption (T. L. Hill), die Bedeutung der Heterogenität der Oberfläche bei der Adsorption (G. D. Halsey), fünfundzwanzig Jahre Benzinsynthese durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff (H. Pichler), Radikalmechanismus bei Reaktionen des Wasserstoffperoxyds (J. Weiß) und spezifische Reaktionen des Eisens in einigen Hämoproteinen (Ph. George). Jeder Abschnitt bringt eine umfangreiche Literaturzusammenstellung. Das Buch wird jedem auf dem Gebiete der Katalyse Tätigen eine wertvolle Bereicherung bedeuten. — Der Ref. möchte aber die Gelegenheit benutzen und auf eine Unschönheit aufmerksam machen, die ihm freilich auch beim Lesen anderer angloamerikanischer Bücher aufgefallen ist: Im Abschnitt „Theorie der physikalischen Adsorption" wird u. a. auch die Theorie von Brunauer, Emmett und Teller erörtert; sie wird — und das geschieht auch in anderen Büchern — als BET-Theorie (abgekürzt) bezeichnet. Nun, Abkürzungen dieser Art liebt der Mann der Straße, beschränkt sich dabei aber im allgemeinen auf die Anwendung derartiger sprachlicher Verstümmelungen auf Sachen oder Vorgänge, während er vor Personennamen immerhin noch Halt macht. Der Amerikaner liebt nun solche Abkürzungen auch im wissenschaftlichen Schrifttum; und das sollte er nicht tun. Aber wenn diese Unart sich nun auch auf Namen ausdehnt, muß man sich melden. Was soll man davon halten, wenn man lesen muß: „BET-model", „BET-constant", „BET-argument", „BET-hypothesis", „BET-theory", „BET-equation", „BET-isotherm" oder gar „Fowler-Langmuir-BET-neglect". Wo soll es hinführen, wenn so etwas auch in der wissenschaftlichen Literatur Schule macht, wenn man also z. B. sagen wollte: die „DA-Reaktion" und damit die Reaktion von Diels und Alder meint!

W. Scheele (Hannover)

Experimental Inorganic Chemistry. A Guide To Laboratory Practice (Experimentelle Anorganische Chemie. Eine Anleitung für die Laboratoriumspraxis). Von R. E. Dodd und P. L. Robinson-Newcastle. XII, 424 Seiten mit 162 Abb. (Amsterdam 1954, Elsevier Publishing Company). Preis: 42,— s.

Aus dem dringenden Bedürfnis in der angloamerikanischen Literatur nach einem nicht zu umfangreichen Werk, das vor allem die experimentellen Methoden der anorganischen Chemie bringt, wurde das vorliegende Buch geschrieben. Es ist gedacht als Nachschlagewerk für Studenten, die im Praktikumsunterricht doch vorwiegend in analytischer Chemie ausgebildet werden, vor allem aber als Anleitung für solche, die in anorganischer Chemie wissenschaftlich-präparativ arbeiten wollen. Diese Aufgabe erfüllt das Buch, das in klarem Stil geschrieben ist, in recht geschickter Weise. Es ist aufgeteilt in die folgenden Kapitel: I. Allgemeine Grundoperationen (88 S.), II. Behandlung von Gasen; Vakuumtechnik (66 S.), III. Darstellung und Reinigung von Gasen und flüchtigen Verbindungen (103 S.), IV. Wasser, Alkalien, Säuren, Lösungsmittel (45 S.), V. Kolloide und disperse Systeme (25 S.), VI. Physikalische Meßmethoden (76 S.), VII. Literatur und Unfallverhütung (13 S.).

Zu seinem Bedauern muß der Ref. nur feststellen, daß die „Hochtemperaturchemie", die doch heute in der anorganischen Chemie eine immer wichtigere Rolle einnimmt, im Methodischen zwar kurz besprochen wird, in der Beschreibung von Präparaten aber nicht gebracht wird. Überhaupt ist die ganze Chemie der Metalle — dazu gehören nicht nur die salzartigen Verbindungen — ungenügend berücksichtigt. Auf die Beschreibung der Darstellung explosiver Verbindungen und von Reinigungs- bzw. Aufarbeitungsmethoden wurde bewußt verzichtet.

Im Ganzen stellt das Buch aber eine erfreuliche Bereicherung der Literatur dar. Wie nicht anders zu erwarten, kann bei den Präparaten-Vorschriften oft nur das Grundsätzliche gesagt werden — die physikalischen Daten sind allerdings ziemlich ausführlich gegeben —, doch findet man wirklich in

großer Zahl Hinweise zum Studium der Originalliteratur (ca. 1300 Zitate).

Im Vorwort betonen die Verfasser, daß die Auswahl der Präparate nach dem Prinzip erfolgt sei, nur kennzeichnende Methoden zu erläutern. Im vorliegenden Buch läßt sich das pädagogische Moment nicht stärker herausstellen. Es sei aber an dieser Stelle betont, daß in der Literatur hier immer noch eine Lücke für den Unterricht vorliegt.

Paul Ehrlich (Gießen)

Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe. (Scientia Chimica Band 5) Von Franz Runge-Halle/Saale, 156 Seiten, (Berlin 1952, Akademie-Verlag) Preis DM 12,—.

Im allgemein gehaltenen ersten Teil werden zunächst die drei Grundreaktionstypen zur Herstellung hochpolymerer Substanzen Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation eingeführt und an Beispielen erklärt. Daran schließt sich eine sehr knapp gefaßte Diskussion der Reaktionsbedingungen für die Bildung makromolekularer Stoffe. In dem Kapitel über die Physikalische Chemie der Hochpolymeren wird im Zusammenhang mit der chemischen Struktur ein kurzer Überblick über die grundlegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten der hochpolymeren Materie gegeben. Ein weiterer Abschnitt befaßt sich mit der Verarbeitung der Kunststoffe und den heute wichtigsten Verarbeitungsverfahren wie Spritzen, Pressen, Spinnen usw.

Im speziellen Teil des Buches werden die wichtigsten Kunststoffe, geordnet nach dem zu ihrer Herstellung gebräuchlichsten Reaktionstyp, ausführlich besprochen. Im einzelnen schließt sich an die Erklärung der gebräuchlichsten technischen Verfahren vom niedermolekularen Ausgangsstoff bis zu den verschiedenen Fertigprodukten die Beschreibung der wichtigsten Anwendungsgebiete, der Verarbeitungsmöglichkeiten, Aufführung von Handelsnamen und Produktionsländern. Hier werden auch die natürlichen Hochpolymeren ausführlicher abgehandelt, soweit sie als Kunststoffe technische Bedeutung besitzen.

Der Verfasser wendet sich mit seinem Buch bewußt an Techniker, Chemiker, vor allem an Studenten, aber auch an vorgebildete Laboranten. Aus dieser Absicht heraus ist die Kürze und Beschränkung der Darstellung zu verstehen. Alle wichtigen Fachausdrücke und Begriffe, die speziell die Hochpolymeren betreffen, sind aufgeführt und erklärt. Vielleicht sollte eine Neuauflage des Bandes doch etwas ausführlichere Hinweise auf die grundlegenden Zusammenhänge bringen, da sie dann dem Studenten von vornherein tieferes Verständnis der hier vorliegenden chemischen und physikalischen Probleme vermitteln könnte. Gerade die physikalischen Kapitel (z. B. optische und elektrische Eigenschaften) sind so kurz gehalten, daß es über die Aufzählung der trivialsten Meßgrößen kaum hinauskommt. Desgleichen wäre u. a. die klarere Fassung (auch vom Druck her) des ersten einführenden Kapitels über die Grundreaktionstypen von Vorteil. Solange hier noch eindeutige allgemeingültige Definitionen fehlen, sollte man vielleicht die typischen Merkmale der Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition stärker herausstellen und zunächst vermeiden, gleich die Unschärfe dieser Begriffe an aneinandergereihten Beispielen deutlich werden zu lassen. Damit würde dann nämlich nicht die ganze Problematik dieser Einteilung bereits im ersten Kapitel an den Leser herangetragen (Siehe z. B. Polyaddition S. 10, 11, 12).

Insgesamt ist das Buch ein kurzer, übersichtlicher Leitfaden in das Reich der Kunststoffe, das der Absicht des Verfassers entsprechend seinen Leserkreis bei allen interessierten Neulingen auf diesem so wichtigen Fachgebiet finden wird.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Artificial Fibres (Chemiefasern). Von R. W. Moncrieff. X, 313 S. mit 112 Abb. (London 1950, National Trade Press Ltd.). Preis: 25 s.

Das übersichtlich angelegte Büchlein dürfte in erster Linie für die Hand des Studenten und des Kaufmanns bzw. für eine erste Einführung in das Gebiet der Chemiefasern bestimmt sein. Daher wird man es entschuldigen, wenn der Verf. als Beispiel für die Gewinnung von Aceton die Destillation von Calciumacetat anführt, wenn er Sulfoessigsäure als den eigentlichen Katalysator der Acetylierungsreaktion bezeichnet oder für technisches Zelluloseacetat die Polymerisationsgrade 350—400 angibt. Dafür erweist sich der Verfasser gelegentlich erstaunlich gut unterrichtet über Fragen der Fertigstellung und der Anwendung. Die Einreihung von Zelluloseacetat unter die Fasern aus regenerierter Zellulose bedeutet eine gewisse Härte in der Klassifikation. Trotz solcher Unvollkommenheiten kann das Büchlein durchaus empfohlen werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Biologische Physikochemie. (Eine Einführung für Biologen und Mediziner). Von H. Netter-Kiel. 327 Seiten mit 81 Abb. und 35 Tabellen (Potsdam 1951, Akademische Verlagsgesellschaft Athenaion).

Der Verf. hat mit der vorliegenden Monographie den Versuch unternommen, die wesentlichsten Begriffe der physikalischen Chemie der Gedankenwelt des Biologen anschaulich zu machen, wodurch ihm für seine weitere Arbeit der Weg zur exakten Fachliteratur gewiesen und erleichtert werden soll. Eine Übermittlung der exakten Grundlagen und Anwendungen der physikalischen Chemie für den Biologen ebenso wie für den forschenden Mediziner ist deshalb von grundlegender Bedeutung, weil im Mittelpunkt aller biologischen Probleme die Frage nach dem Mechanismus der Zellvorgänge steht und eben diese Frage immer wieder die physikalische Chemie zu Rate ziehen muß. Man muß dem Verf. Dank sagen, daß er das außerordentlich schwierige Gebiet einer biologischen Physikochemie unter Heranziehung der Grundgesetze der physikalischen Chemie und ihres experimentellen Tatsachenmaterials in Übertragung auf die vielseitigen zum größten Teil komplizierten Einzelvorgänge am oder im Leben zusammenfassend dargestellt hat. Das vorliegende Buch kann als Ergänzung und Weiterentwicklung des Werkes von R. Höber (Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe, 1926 [1947] mit voller Berechtigung angesehen werden, in vielerlei Hinsicht bringt es jedoch Neues, Eigenes, modernere Fragestellungen und vergleichende physikalisch-chemische Ergebnisse und Erkenntnisse der letzten Forschungsperioden.

Das Buch gliedert sich im einzelnen in zwei Hauptteile: Statik und Dynamik. Die Gesamtvorgänge in der belebten Substanz werden zweifellos durch chemische Reaktionen in Gang gesetzt. Verf. unterscheidet jedoch im Aufbau seines Buches zweckmäßig solche ohne und mit Energielieferung und ordnet sie entsprechend der obigen Gegenüberstellung ein. Im I. Teil nehmen naturgemäß einen breiten Raum ein die beiden Unterkapitel: Hochmolekulare Strukturbildner sowie Grenzflächen und Filme.

Wir finden in diesen beiden Kapiteln eine kleine geschlossene und orientierende Einführung in einige biologische Anwendungen der Kolloidchemie, die dem engeren Fachkollegen zum Studium durchaus empfohlen werden kann. Der II. Teil, die Dynamik, die damit zusammenhängenden, energetischen Grundlagen der Lebensvorgänge, die Arbeitsfähigkeit und Geschwindigkeitssteuerung biochemischer Reaktionen und schließlich die biologische Verwendung der freien Energie werden zweifellos auch vom Physikochemiker selbst mit Interesse gelesen werden. Der Biologe muß zu ihrem Verständnis wohl das physikalisch-chemische Grundlagenschrifttum heranziehen. Dies aber liegt durchaus in dem Vorschlag des Verfassers.

Das Buch wird sich Freunde erwerben, nicht nur bei Biologen und Medizinern, sondern auch bei reinen Physikochemikern und nicht zuletzt bei dem in Kolloidchemie speziell interessierten Fachkollegen. Die äußere Aufmachung des Buches ist ansprechend, so daß Autor und Verlag gedankt werden kann.

H. Erbring (Köln)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Fendler, H. G., W. Husmann u. H. A. Stuart-Hannover, **Über die Temperaturabhängigkeit des molekularen Streulichtes von Lösungen mit Fadenmolekülen.** (Z. Naturforschg. **9a,** 552, 1954). (8 S.)

Eine Apparatur wird beschrieben, die die Messung des Temperaturverlaufes der Intensität des Streulichtes von Lösungen mit Makromolekülen gestattet. Die Teilchendimensionen werden dabei durch Messung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung ermittelt, worin der Hauptunterschied zu der von Hengstenberg (Makromol. Chem. **6,** 127, 1951) publizierten Anordnung (Messung der Wellenlängenabhängigkeit) liegt. Nach eingehender Besprechung der auftretenden Fehlerquellen werden mit der Apparatur gewonnene Ergebnisse an Polystyrolen und Polymethacrylsäuremethylestern in verschiedenen Lösungsmitteln diskutiert. Es wurde beobachtet, daß der 2. Virialkoeffizient sehr stark negativ werden kann, wenn man in die Nähe des Ausfällpunktes kommt. Dies ist vor allem in Mischungen von Lösungs- mit Fällungsmitteln der Fall, aber auch schon in reinen Lösungsmitteln, besonders dann, wenn die Lösungen stark unterkühlt werden. Gleichzeitig erfolgt hier eine starke Entknäuelung der Fadenmoleküle. Nach der Theorie sollte am Gleichgewichtsfällungspunkt die Molekülläge unabhängig vom Lösungsmittel sein, was jedoch durch die Messungen nicht bestätigt werden konnte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ooshika, Yuzuru-Tokio, **Eine Theorie der kritischen Mizellen-Konzentration von Lösungen kolloider Elektrolyte.** (J. Coll. Sci. **9,** 254, 1954). (9 Seiten)

Für das Modell einer sphärischen Mizelle eines Paraffinkettensalzes wird die kritische Konzentration der Mizellbildung unter Vernachlässigung der Mischungsentropie der Aggregate berechnet, wobei für die freie Energie des Aggregates konstante Glieder für van der Waals-Attraktion, elektrische Ladung und Grenzflächenenergie eingesetzt werden. Bei Zugabe eines langkettigen Alkohols entsteht ein aus Paraffinkettensalz und Alkohol gemischtes Aggregat, dessen freie Energie in gleicher Weise berechnet wird. Es ergibt sich, daß der Logarithmus des Verhältnisses der kritischen Konzentrationserniedrigung durch Alkohol zur normalen kritischen Konzentration eine lineare Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome der Alkoholkohlenwasserstoffkette ist. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist befriedigend, obwohl der Ansatz des Autors, die Grenzflächenenergie der Mizelle der Wurzel der Molekülzahl proportional zu setzen, nicht den experimentellen Befunden der Mizellstruktur entspricht.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Cohen, Irving, — Hiskey, C. F. u. Oster, G.-Brooklyn, **Kritische Phänomene in wäßrigen Lösungen langkettiger quaternärer Ammonium-Salze.** (J. Coll. Sci. **9,** 243, 1954). (11 S.)

Lösungen von Hyamin 1622 (Diisobutylphenoxy-äthoxy-aethyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid) trennen sich bei einer bestimmten Temperatur bei einer kritischen NaCl-Konzentration in zwei Schichten; die obere ist praktisch frei von quaternärem Ammoniumsalz, die untere ist daran stark angereichert. Ehe die Trennung einsetzt, steigt die Trübung und die Dissymmetrie der Lichtstreuung stark an. Bei konstant gehaltener NaCl-Konzentration tritt die Trennung in einem kleinen Temperaturintervall ein; auch hier wird kurz vorher starke Opaleszenz beobachtet. Die Erscheinungen werden mit Hilfe der Theorie von Verwey und Overbeck dahingehend erläutert, daß die abstoßenden Kräfte zwischen den Aggregaten des quaternären Ammoniumsalzes mit steigender NaCl-Konzentration stark abnehmen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

b) Anorganische Chemie

E. Herrmann-Zagreb, **Beitrag zur Kinetik der Abscheidung von Hydrargillit aus Natriumaluminatlösungen.** (Z. anorg. allgem. Chem. **274,** 81, 1953). (23 S.)

Zunächst werden einige neue Versuche zum isothermen „Ausrühren" von $Al(OH)_3$ aus chemisch reinen Na-Aluminatlösungen durch Impfung beschrieben. Das Alter der Lösungen hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Ausscheidung. — Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von Hydrargillit in NaOH-Lösungen (neben einigen Bestimmungen der Löslichkeit bei 100° C für verschiedene NaOH-Konzentrationen) zeigen, daß hier die Diffusionsgeschwindigkeit nicht wie meist als der geschwindigkeitsbestimmende Faktor anzusehen ist, der bekannte Nernstsche Ansatz also nicht gilt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Lösungsvorganges wird geschlossen, daß, während an der Grenzfläche der Partikel nicht Sättigungskonzentration herrscht, ein besonderer geschwindigkeitsbestimmender Vorgang sich einschiebt, der in

einem adsorptiven Festhalten der abgelösten $Al(OH)_3$-Molekeln in der Grenzschicht des Schichtengitters erblickt wird. Der Lösungsvorgang ist insgesamt mit einer beträchtlichen Aktivierungswärme verbunden und nicht nach der Arrhenius-Gleichung darstellbar. Daß Molekeln und nicht Ionen abgelöst werden und in Lösung gehen, begründet Verf. auch mit Betrachtungen über die Natur der Na-aluminatlösungen, denen Ref. nicht in allem beistimmen kann. Der zeitliche Verlauf ist befriedigend darstellbar nach der Gleichung (unter gewissen Vereinfachungen theoretisch abgeleitet)

$$\frac{dc_x}{d\tau} = K\,(\gamma - c_x) \text{ bzw. } c_x = \gamma\,(1 - e^{-K})$$

Hierin sind c_x die Konzentration der Lösung nach der Zeit τ, $\gamma < c_x$ die jeweilige Konzentration an der Grenzfläche.

Verf. erhofft aus solchen Studien einen Beitrag zur umstrittenen Kinetik des umgekehrten Vorgangs, der schon früher von ihm behandelt wurde und im Rahmen des Aufschlußverfahrens der Bauxite nach Bayer eine große praktische Bedeutung für die Tonerdegewinnung besitzt. Dieser Vorgang zeigt im Gegensatz zu jenem diskontinuierliche Sprünge und damit die Anzeichen eines komplizierten Zusammenspiels zweier Teilvorgänge, die Verf. in Keimbildung neben Wachstum von Keimen sieht, wenn es auch nur höchst indirekt wahrscheinlich gemacht wird, indem man die Geschwindigkeit der Ausscheidung in kleinen Intervallen verfolgte. Die im Bayer-Verfahren stets festgestellte Langsamkeit der Ausscheidung sieht Verf. mit der Existenz der Adsorptionsschicht an der Grenzfläche der wachsenden Keime und der geringen Beweglichkeit der $Al(OH)_3$-Molekeln in ihr wiederum als mindestens qualitativ erklärt und plausibel an. Die für die Praxis erwünschte Beschleunigung des Prozesses muß in der Erhöhung dieser Beweglichkeit ihren theoretischen Ausgangspunkt nehmen. Es bleibt auch hier die Frage offen, warum zur Abscheidung eine relativ große Überschreitung des Löslichkeitsgleichgewichts notwendig ist.

H. Seifert (Münster/Westf.)

d) Organische Chemie

Gerhart, K. R. und D. O. Popovak-Baltimore und Ponca City, **Sulfonierung mit Schwefeltrioxyd.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **31,** 200, 1954).

Alkylbenzol, dessen Alkylgruppe ein Propylenpolymerisationsprodukt mit 12 C-Atomen pro Gruppe war, wurde in einer Versuchsanlage mit SO_3 unter verschiedenen Versuchsbedingungen sulfoniert. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem Rührkessel, einem SO_3-Verdampfer, einer Umwälzpumpe und einer Vorrichtung zur Abführung der Reaktionswärme. Es wurde bei Temperaturen zwischen 45 und 80° C gearbeitet. Die Viskosität des erhaltenen Produktes nimmt mit steigender Temperatur ab, aber das Produkt wird oberhalb 55° erheblich dunkler. Daher wird 55° als optimale Temperatur angesehen. Der Sulfonierungsgrad ist praktisch unabhängig von der Temperatur. Der SO_3- Überschuß, der notwendig ist, um den Anteil unsulfonierten Öles im Produkt unter 1,9% zu halten, beträgt 5 bis 6%. Ein hohes Verhältnis Luft zu SO_3 wirkt sich günstig auf die Farbe und den Sulfonierungsgrad aus. An die Abführung der Reaktionswärme werden höhere Anforderungen gestellt als bei der Sulfonierung mit Schwefelsäure, weil die Reaktionswärme größer, die Viskosität höher und das Volumen kleiner ist. Nach langer Berührung mit SO_3 während der Sulfonierung und bei geringer Temperatur während der Neutralisation tritt allmählich eine Verschiebung des pH-Wertes nach der sauren Seite ein. Dies wird auf die langsame Aufspaltung von Sulfonsäureanhydriden zurückgeführt.

H. Lange (Düsseldorf)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Wilska, A.-Helsinki, **Anoptralkontrast.** (Mikroskopie **9,** 1, 1954). (80 S.)

Statt gewöhnlicher Phasenringe wird entweder ein ringförmig begrenzter Rußbelag (bei stark lichtbrechenden Objekten) oder ein Rußring sehr geringer Lichtdurchlässigkeit (Anoptralkontrast) angewandt; das Prinzip wird entwickelt und an 94 Abbildungsgruppen aus den verschiedensten Gebieten die Brauchbarkeit gezeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Barer, R.-Oxford, **Interferenz-Mikrospektroskopie.** (Nature **170,** 29, 1952). (2 S.)

Das von einem Interferenzmikroskop entworfene Bild wird auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen projiziert. Das kontinuierliche Spektrum wird bei Weiß-Beleuchtung von dunklen Banden durchzogen, welche entsprechend den phasenverschiebenden Details des Objekts deformiert werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Holzmüller, W.-Leipzig, **Thermisches und mechanisches Verhalten amorpher Festkörper als Folge molekularer Platzwechsel.** (Z. phys. Chem. **202,** 440, 1954). (19 S.)

Wesentliche Stoffeigenschaften der Materie sind als Platzwechselvorgänge zu verstehen. Da die Teilchen in festen Körpern und Flüssigkeiten miteinander verkoppelt sind, lassen sich die bekannten physikalischen Statistiken nicht zur Beschreibung der Platzwechselwahrscheinlichkeiten beschreiben. Fußend auf die Theorie der Debyeschen Wärmewellen werden elastische Wärmewellen nach Boltzmann statistisch voneinander unabhängig behandelt und so Platzwechselwahrscheinlichkeiten ausgerechnet, d. h. die Energiezustandswahrscheinlichkeit je Teilchen, das unter der Wirkung von Wärmequellen steht. Je stärker die Kopplung ist, um so unwahrscheinlicher werden Platzwechsel für ein Teilchen, da die Potentialschwellen sehr groß geworden sind. Der Anteil der potentialen Energie bleibt in der Rechnung unberücksichtigt. An Beispielen mit verschieden angenommener Wechselwirkung zwischen den Teilchen werden explizite Ausdrücke für die Platzwechselwahrscheinlichkeiten ausgerechnet. Diese sind allgemein von der Form

$$W_P = e^{-\frac{U_x}{kT}}\left(1 + \frac{U_x}{kT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{U_x}{kT}\right)^2 + \ldots + \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{U_x}{kT}\right)^{n-1}\right)$$

Für amorphe Stoffe liegt die Zahl n, die angibt, wieviele Teilchen an jeder Wärmewelle beteiligt sind, zwischen 1 und 10, für Kristalle entsprechend höher. U. a. wird auf die Veränderung der Potentialkurve durch Platzwechsel eingegangen, da ablaufende Platzwechsel im allgemeinen zu einer Erhöhung der Platzwechselwahrscheinlichkeiten der Nachbarn führen. Damit verbundene Materialeigenschaften,

wie Schmelzen und Umwandlung eines amorphen Stoffes werden diskutiert. Aus Wärmeleitungsmessungen kann auf den Ausdehnungsbereich der Wärmewellen und damit auf die Zahl der von einer Wärmewelle erfaßten Teilchen geschlossen werden. Die Prüfung der Theorie am Experiment führt zur Erklärung und Deutung des makroskopischen Verlaufes der Wärmeleitfähigkeit bei amorphen, partiell-kristallinen und bei kristallinen Substanzen. In einem Ausblick wird auf die Anwendbarkeit dieser Theorie, die nach dem Verfasser keineswegs den Anspruch erhebt, alle Komplikationen im Festkörper theoretisch zu berücksichtigen, beschreibbaren Vorgänge hingewiesen.

K. Jäckel (Marburg/L.)

b) Mathematik

Graf, U. und H. J. Henning-Düsseldorf, **Über Zuverlässigkeit und Vergleich der Streuungen von Meßreihen.** (Phys. Blätter, **10**, 249, 1954). (11 S.)

Für die Genauigkeit von Meßwerten und den Vergleich von Streuungen bei Meßreihen werden Verfahren der mathematischen Statistik angeführt, die es erlauben, eine Beurteilung der Ergebnisse mit statistisch wohlbegründeten Kriterien vorzunehmen. An Hand zweier Beispiele werden die Methoden erläutert.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

IV. Grenzflächenforschung

b) Oberflächeneigenschaften

Kohaut, A.-Seehof b. Bamberg, **Zur Praxis der Oberflächenprüfung mit dem Interferenzmikroskop.** (Werkstatt und Betrieb **86**, 725, 1954). (7 S.)

Mit dem Interferenzmikroskop erhält man ein Höhenschichtlinienbild der Oberflächen. An Hand eines Modelles wird das Lesen und die Beurteilung der Interferenzbilder gezeigt. Das normale Interferenzmikroskop umfaßt einen Rauhtiefenbereich von etwa 0,03—0,8 μ. Zur Messung kleinerer Rauhtiefen, d. h. also zur Festlegung besonders guter Oberflächen, kann man sich des Verfahrens der Vielstrahlinterferenzen bedienen. Je nach dem zulässigen Aufwand kann man Rauhtiefen bis zu 0,01 μ oder noch weniger erfassen. Mit dem Filmabdruckverfahren nach Zehender kann man den Meßbereich des Mikroskops nach der rauhen Seite hin praktisch noch weiter ausdehnen. Dieses Verfahren gestattet die Prüfung auch solcher Stellen, die mit dem Interferenzmikroskop nicht ohne weiteres zugänglich sind. Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren wird an Beispielen erläutert.

F. Peters (Hagen)

Brüche, E. und G. Schimmel-Mosbach, **Über das Ritzen von Glas unter 1 μ Ritzspurbreite.** (Glastechn. Ber. **27**, 239, 1954). (8½ S.)

Kleine Kräfte können beim Ritzen von Gläsern mit äußerst geringer Spurweite hohe Drucke erzeugen. Benötigten die vorhergehenden Untersuchungen Kräfte von mehr als 1 g, so erzeugen hier einige zehn Milligramm Drucke, die die Größenordnung der chemischen Bindungsfestigkeit erreichen. Die Experimente wurden mit einem „Storchenschnabel" für 2000-fache Verkleinerung, einer Diamantpyramide mit lichtmikroskopisch scharfer Spitze und einer magnetischen Vorrichtung durchgeführt, welche die Schreibfläche mit meßbarer Kraft (10—600 mg) gegen den Diamanten drückt. Die eingeritzten Figuren können zur elektronenmikroskopischen Untersuchung auf eine Lackhaut übertragen werden. Die auf diese Weise erfolgte Bestimmung der Strichbreite als Funktion der Schreibkraft ergibt einen Parabelbogen mit verschobenem Nullpunkt. Das Glas wird elastisch deformiert, solange der Flächendruck weniger als etwa 500 kg/mm² beträgt (Schreibkraft unter 10 mg). Über diesem „Plastizitätsdruck" beginnt das Glas zu erweichen. Bei größeren Kräften setzen in bekannter Weise Brech- und Brucherscheinungen ein. Die Fragen des Materialverbleibs und der Temperatur werden ausführlich diskutiert und die Versuche mit denen anderer Autoren verglichen.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Hartmann-Fahnenbrock, M. u. W. Kling-Düsseldorf, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Porzellanoberflächen.** (Z. wiss. Mikroskop. **61**, 439, 1954). (3 S.)

Die elektronenmikroskopische Prüfung (Siemens-Übermikroskop nach Ruska und v. Borries) von Gebrauchsporzellan vor und nach Beanspruchung zeigt ein scharfkantiges Ausbrechen von Teilen der obersten Schicht nach mechanischen Einwirkungen (Lagerung, Messer, Gabel, Löffel). Chemische Einflüsse (Alkalilösungen) verursachen eisblumenartige Korrosionen, die neutralen Spülmittel so gut wie keine Veränderungen. Das gilt auch für Tassen mit Golddekor. Selbsttrocknende Spülmittel hinterlassen ebenfalls im allgemeinen keine Rückstände.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Kronenberg, K. J.-Krefeld, **Zur Frage magnetisch gerichteter Gefüge in Dauermagneten.** (Z. Metallkunde **45**; 440, 1954). (8 S.)

Auf polierten Proben von Alnico (Fe, Co, Ni, Al, Cu)-Magneten werden Oxydschichten erzeugt, abgelöst und im Elektronenmikroskop Siemens ÜM 100 untersucht. An Hand einer Reihe von Abbildungen werden die Strukturen dieser Schichten in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung diskutiert. Man verbessert die magnetischen Eigenschaften durch Abkühlen der Legierungen in einem starken Magnetfeld. Das Gefüge der Oxydschichten der so zwischen 950 und 750° C in verschiedenen Zeiten abgekühlten Proben zeigt eine mit der Abkühlungszeit wachsende Ausrichtung. Zwischen dem beobachteten Gefüge und den magnetischen Eigenschaften besteht ein enger Zusammenhang. Die Untersuchungen bestätigen im wesentlichen frühere Ergebnisse von Heidenreich und Nesbitt.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Bielak, E. B. und E. W. J. Mardles-Fairborough, **Die Geschwindigkeit der Ausbreitung von Flüssigkeitslachen über horizontale feste Oberflächen und zwischen sich nähernden parallelen ebenen Platten.** (J. Coll. Sci. **9**, 233, 1954). (10 S.)

Es wurde die Geschwindigkeit der radialen Ausbreitung kleiner Mengen von Ölen oder anderen organischen Flüssigkeiten auf horizontalen ebenen Oberflächen von Glas und verschiedenen Metallen gemessen, ebenso zwischen zwei parallelen Platten aus gleichem oder verschiedenem Material. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit hängt ab von der Art der Flüssigkeit und der Oberfläche, insbesondere von vorher adsorbierten Schichten. Bei binären Flüssigkeitsgemischen ergeben sich oft Maxima und Minima der Ausbreitungsgeschwindigkeit bei bestimmten Men-

genverhältnissen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit geht der Adhäsionskraft parallel, die man nach dem Einfrieren der Flüssigkeit auf dem festen Körper beobachtet. Gegenüber der Rauhigkeit der Oberfläche verhalten sich die Flüssigkeiten sehr verschieden. Der Einfluß der Viskosität wird oft durch Oberflächeneffekte überdeckt.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Heterogene Katalyse

Raeithel, Hildegard-München, **Alterung von Kunststoffen unter dem Einfluß von Licht.** (Kunststoffe **44,** 281, 1954).

Ausgehend von Problemen der Verpackungsindustrie gibt die Arbeit einen zusammenfassenden Überblick über die Lichteinwirkung auf Kunststoffe. Der Frequenzeinfluß des Lichtes macht sich in der Photolyse der Hochpolymeren bemerkbar. Dieser Begriff wird basierend auf den Arbeiten A. Sippels erklärt und an praktischen Beispielen diskutiert; desgleichen der Übergang von der rein photolytischen zur chemisch durch Licht aktivierten Abbaureaktion. Dabei wird auf den im Herstellungsverfahren des Kunststoffes begründeten möglichen Einfluß hingewiesen. Z. B. katalysieren Eisenionen und Titandioxyd gut die oxydativen Abbaureaktionen. Ebenso muß auf die Lichtstabilität eventuell verwendeter Weichmacher geachtet werden. Die durch Licht hervorgerufenen Zerstörungsreaktionen werden im einzelnen für Polyäthylen, halogenierte Polymere, Polystyrol und Zellulose mit ihren Derivaten erläutert. Da im Einzelfall von der Kenntnis dieser Probleme u. a. die Auswahl eines Stabilisators abhängt, ist für den Fachmann eine genaue Auskunft über die gesamte chemische und physikalische Vorgeschichte des Materials wichtig.

K. Jäckel (Marburg/L.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Srivastava, Arvind Mohan-Allahabad (Indien), **Schwächung von Ultraschall in Gelen I.** (Z. Elektrochem. **58;** 241, 1954). (3½ S.)

Über die Ausbreitung von Schallwellen in zusammengesetzten Stoffen gibt es verschiedene theoretische und experimentelle Untersuchungen. In einer theoretischen Diskussion wird daran anschließend die besondere Struktur von gelartigen gegenüber einfachen zusammengesetzten Medien (Sand in Wasser) berücksichtigt. Die Schwächung der Ultraschallwellen wird im einzelnen untersucht und die Adsorptionskonstante explizit angegeben. Es besteht eine gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentell gemessenen Werte.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Srivastava, Arvind Mohan-Allahabad (Indien), **Schwächung von Ultraschall in Gelen II.** (Z. Elektrochem. **58;** 245, 1954). (4 S.)

Die Schwächungswerte eines Ultraschallstrahles in einer Gelschicht besitzen Maxima bezüglich Frequenz und Temperatur. Die Amplituden der an den Grenzflächen der Probe reflektierten Strahlen werden mittels einer Impuls-Methode oszillographisch gemessen. Auf diese Weise vergleicht man den ungeschwächten Strahl mit dem, der die Schicht zweimal durchlaufen hat. Die Genauigkeit wird bei Frequenzen von 0,625 bis 2,50 MHz und Temperaturen von 20 bis 70° C mit 1 % angegeben. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit der vorhergehenden theoretischen Arbeit verglichen. Ein Anhang beschreibt die Herstellung der benutzten Gele (Barium- und Strontiumkarbonat-Gel sowie Eisensilikat-Gel).

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Bourgoin, D. und Joly, M.-Paris, **Einige Besonderheiten des Phasengleichgewichtes des Systems Gelatine-Gummiarabikum-Wasser.** (J. Chimie Physique, **51,** 184, 1954). (3½ S.)

Stellt man wäßrige Mischungen von Gelatine und Gummiarabikum mit verschiedenem p_H her, so tritt innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches eine Mischungslücke auf. Das System zerfällt in zwei Phasen. Das Phasendiagramm gibt drei Bereiche an. Im innersten sind die zwei Phasen voneinander getrennt. Im umhüllenden Gebiet ist die Lösung trübe, außen ist sie klar. Die Erscheinung tritt innerhalb der folgenden Grenzen auf:

Gelatine 0,005—5 %,
Gummiarabikum 10^{-4}—1 %, p_H 2,5—4,5.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Waarden van der, M.-Amsterdam, **Viskosität und elektroviskoser Effekt von Emulsionen.** (J. Coll. Sci. **9,** 215, 1954). (8 S.)

Viskosimetriert man eine mit Natriumnaphthasulfonat stabilisierte Ölemulsion und vergleicht die nach dem Einsteinschen Gesetz errechenbaren Teilchendurchmesser mit den aus Streulichtmessungen erhältlichen, so sind die nach der zweiten Methode bestimmten Radien um 30—35 Å kleiner. Dies wird auf den elektroviskosen Effekt zurückgeführt, da an der Oberfläche der Öltröpfchen infolge der Adsorption der ionisierten Natriumnaphthasulfonatmoleküle eine elektrische Doppelschicht entstehen kann.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

McLaren, A. D.-Berheley, **Die Haftfestigkeit von Hochpolymeren auf Zellulose.** (Modern Plastics **31,** 114, 1954) (2 S.)

Die relative Haftfestigkeit trockner und gelöster hochpolymerer Substanzen an Zellulose wurde gemessen (Suter-Test). Die zur Trennung der verklebten Filme erforderliche Kraft ist proportional der dabei geleisteten Arbeit. Die Kraftzuführung geht zeitlich so langsam vor sich, daß keine Geschwindigkeitsabhängigkeit von derselben auftritt.

Der Haftvorgang wird als in 2 Schritten vollzogen betrachtet. 1. Die hochpolymere Substanz muß die gegebene Oberfläche benetzen, was entweder aus der gelösten Phase oder bei festem Material durch Druck erreichbar ist. Dieser erste Schritt ist zeitabhängig (Ausrichtung polarer Gruppen, Bildung von Wasserstoffbrücken in der Grenzfläche). Im 2. Schritt stellt sich ein Adhäsionsgleichgewicht ein. Die folgende Theorie der Haftfestigkeit basiert auf dem experimentellen Befund, daß bei isoviskosen Substanzen im vorliegenden Falle die Zahl der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen und damit die Konzentration von Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen maßgeblich ist. Für die Adhäsionskraft wird ein ähnliches Gesetz gefunden, wie es für die Adsorption von Hochpolymeren an Aktivkohle bekannt ist. Der Tempera-

turgang der Haftfestigkeit weist immer ein Maximum auf.

Eine inverse Methode zur Bestimmung der Anpassungsfähigkeit an eine Grenzfläche ist die Ermittlung der Hafttemperatur (tack-temperature). Das ist hier die niedrigste Temperatur, bei der zwei mit einem Hochpolymeren verklebte Zellophanfilme gerade aneinander haften, wenn sie 2 sec lang mit 20 p. s. i. (= 1,36 Atm) zusammengepreßt wurden. Stoffe mit niedrigen Hafttemperaturen kleben besser auf Zellulose als solche mit hohen, trotz eventuell gleicher Konzentrationen an polaren Gruppen, was mit der größeren Fluidität der ersteren zu begründen ist. Die Hafttemperatur gegen das Dipolmoment der polaren Gruppen dividiert durch die Dielektrizitätskonstante aufgetragen ergibt einen Bereich, in dem die gut an Zellulose klebenden hochpolymeren Stoffe liegen. Kristallisation setzt die Haftfähigkeit der Substanz herab, da sie die Fluidität vermindert. Die Haftfähigkeit nicht isoviskoser Copolymerer steigt mit zunehmendem Gehalt an polaren Gruppen. Bei Zellulose ist offenbar die Art und Konzentration der polaren Gruppen entscheidend, was auch aus Versuchen hervorgeht, die mit verschieden vorbehandelten Zellophanoberflächen durchgeführt wurden.

K. Jäckel (Marburg/L.)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Ogston, A. G. u. E. F. Woods-Oxford, **Die Sedimentation einiger Fraktionen von abgebautem Dextran.** (Trans. Far. Soc. **50,** 635, 1954). (9 S.)

Einige Proben von fraktioniertem, abgebautem Dextran wurden in der Ultrazentrifuge untersucht. Dabei zeigte jede Probe eine breite Verteilung des Sedimentationskoeffizienten, besonders dann, wenn das durchschnittliche Teilchengewicht groß (79,000 gegen 40,000) war. Die ungefähren Dimensionen der hydratisierten Teilchen in Lösung wurden nach der Methode von Ogston bestimmt. Die Folgerungen von Ogston und Woods setzen stark hydratisierte und nahezu kugelförmige Teilchen voraus, was durch das Experiment bestätigt werden konnte. Die Verschiebung der Sedimentationskoeffizienten bei höheren Konzentrationen wird eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Müller, A., **Die Gefahr der Holzschädigung bei Phenolharz-Kaltleimen.** (Z. VDI **96,** 410, 1954). (2 S.)

Die Bindungen mit Phenolformaldehydharz-Kaltleimen sind hochwertig. Ein Zusatz von Säure, die als Katalysator wirkt, beschleunigt den Abbindevorgang. Die Beständigkeit der Bindung ist infolge des stets vorhandenen Säureüberschusses bei höherer als Raumtemperatur fraglich. Unter den Abhilfemaßnahmen, die in verschiedenen Verbindungen möglich sind, erscheint die Verwendung von Leimharzen mit nichtwäßrig gelöster Härtesäure zusammen mit einer Harzlösung, die bei höherer Temperatur unter Freiwerden einer alkalischen Komponente zerfällt, besonders aussichtsreich.

F. Peters (Hagen)

d) Elastomere und Weichmacher

Ecker, R.,-Leverkusen, **Die Dispergierung von Füllstoffen in Kautschuk.** (Kautsch. u. Gummi **7,** 96, 1954). (9 S.)

Aus der Tatsache, daß bei Zugabe von Dispergatoren während des Mischungsvorgangs die Mischung strammer wird, schließt Verf., daß es eigentliche Verteiler nicht gibt, sondern daß der Dispergator die Bindung zwischen Kautschuk und Füllstoff erhöht, die Mischung als solche verstrammt und durch Auftreten größerer Scherkräfte der Füllstoff sekundär besser verrieben und verteilt wird. Während sich bei inaktiven Füllstoffen eine stetige Veränderung der Eigenschaften mit dem Füllungsgrad zeigt, tritt bei aktiven Füllstoffen ein sog. Wirkungsoptimum auf. Bei konstantem Füllstoffgehalt und Änderung der Aktivatormenge tritt ein zweites von der Art des Aktivators abhängiges und für den Füllstoff spezifisches Wirkungsoptimum auf, das aber bei den einzelnen Eigenschaften nicht übereinstimmend bei demselben Prozentgehalte des Aktivators liegt. Aktive Füllstoffe üben schon in der unvulkanisierten Mischung eine unterschiedliche Wirkung aus. Im Vulkanisat steht eine Bewertung an Hand der Festigkeit, des Abriebs und der Strukturfestigkeit im Vordergrund. Als Aktivatoren eignen sich am besten organische Säuren, deren Ammonium- und Aminsalze, Amide und Metallsalze sowie Dialkohole und Aminoalkohole, also dipolare Produkte mit möglichst gleichartigen bzw. gleichwertigen Gruppen. Bei hydrophilen Füllstoffen sind Aktivatoren mit einem hydrophilen, füllstoffaffinen und einem Kautschukkohlenwasserstoff-löslichen Anteil am wirksamsten. Zum Zwecke des Studiums heller Verstärkerfüllstoffe wurde eine Aktivator-Kombination „Akticit A" mit optimal erzielbaren Werten entwickelt. Die Aufklärung dieser Erscheinungen wird an Hand älterer Arbeiten und eigener Versuche diskutiert. Helle Verstärkungsfüllstoffe sind durchaus nicht als „weißer Ruß" zu bezeichnen, kommen aber bezüglich Abrieb, Festigkeit und Strukturfestigkeit in ihren Mischungen Aktiv-Rußen gleich und sind in der Elastizität der Mischungen sogar überlegen.

K. Steiner (Dachau)

Barbier J., Paris, **Untersuchungen über die Gasdurchlässigkeit von Kautschuk in Mischung mit anderen Elastomeren.** (Rev. gén. Caoutch. **31,** 393, 1954). (3½ S.)

Die Gasdurchlässigkeit von Naturkautschuk läßt sich durch Zumischen weniger durchlässiger Kunstkautschuksorten herabsetzen. Nach der von Barrer (Trans. Faraday Soc. **35,** 628, 1939) und van Amerongen (J. appl. Physics **17,** 972, 1946) angegebenen Methode wurde die Durchlässigkeit für Stickstoff bei 60° für Naturkautschuk, dem steigende Anteile verschiedener Kunstkautschuksorten (Vistanex, Paracril 26, Paracril 35, Hycar OR 15, Neopren W, Neopren Q) zugefügt wurden, bestimmt. Es wurde gefunden, daß die Gasdurchlässigkeit derartiger Mischungen nicht nur von der dem betreffenden Kunstkautschuk eigenen Gasdurchlässigkeit, sondern auch von einem durch die innere Struktur der Mischung gekennzeichneten Faktor abhängig ist. Besonders bei Mischungen von Paracril 26 mit Naturkautschuk lassen sich durch Bestimmung eines Verlustfaktors bei Einwirkung radioelektrischer Wellen Schlüsse über den molekularen Bau derartiger Mischungen ziehen. Eine einfache Formel zur Messung der Gasdurchlässigkeit solcher Mischungen wird angegeben.

K. Steiner (Dachau)

Taft, W. K., J. Duke, A. D. Snyder und R. W. Laundrie-Akron, Ohio, Universität, **Stabilisierung ölhaltiger Polymer-Masterbatches.** (Rubber Age, **75,** 61, 1954). (3½ S.)

In einer früheren Arbeit (Ind. Engng. Chem. **46,** 396, 1954) wurde gezeigt, daß ölhaltige GR-S Master-

batches beim Lagern Depolymerisation und Viskositätsabfall erfuhren. Auch beim Erhitzen der Polymeren an der Luft tritt eine gewisse Depolymerisation ein. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluß des Luftdurchblasens auf Hitze- und Lagerbeständigkeit ölhaltiger Master-batches. Mit 1,5% Phenyl-β-naphtylamin (berechnet auf Trokkensubstanz) stabilisierter GR-S-Latex wurde bei Luftabschluß bzw. nach 72stündigem Durchblasen von Luft mit den aromatischen Ölen Califlux GP bzw. Dutrex 20 (100 Polymer + 45 Öl) versetzt, auf 60° bzw. 93° bzw. 149° erhitzt und die Veränderung der Viskosität in Lösung und der Mooney-Viskosität festgestellt. Durch das Einblasen von Luft wird der Beginn der Depolymerisation weder verzögert noch ihr Ausmaß nach Ablauf einer bestimmten Zeit verkleinert. Das wird durch die Ergebnisse mit auf 60° erhitzten Proben bestätigt. Die Viskositäten der ölhaltigen, auf 93° bzw. 149° erhitzten Proben sind nicht wesentlich voneinander verschieden, daß auch hier eine Beeinflussung der Eigenschaften durch das Einblasen von Luft unwahrscheinlich erscheint.

K. Steiner (Dachau)

Earley, P. J. und M. J. Sanger-Akron, Ohio, Gen. Tire & Rubber Co., Res. Labor, **Mechanische Eigenschaften bei Elastomeren von hoher Mooney-Viskosität.** (Rubber Age, **75**, 65, 1954). (8 S.)

Bei Verarbeitung von Kautschuksorten mit hoher Mooney-Viskosität auftretende Schwierigkeiten lassen sich durch Zumischen größerer Mengen von Weichmachern der Erdöl-Provenienz beheben. Bei den im Rahmen der Arbeit ausgeführten Untersuchungen wurde einerseits der Einfluß der Mooney-Viskosität der verwendeten Elastomere, andererseits Art und Ausmaß des Weichmacherzusatzes untersucht. Es wurde gefunden, daß Kautschuksorten mit hoher Mooney-Viskosität an sich zur Verarbeitung besser geeignet sind, weil sich mit steigender Viskosität des Ausgangsmaterials Dehnung, Rückprall, Biege- und Kriechfestigkeit des Fertigprodukts erhöhen. Eine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften tritt selbst bei Zusatz erheblicher Ölmengen und Ruß nicht ein, weil sich der erforderliche Ausgleich zwischen guten physikalischen Eigenschaften und guter Verarbeitbarkeit herbeiführen läßt. Durch geeignete Auswahl des Weichmachers lassen sich diese in allen Fällen im günstigen Sinne beeinflussen. Das gilt insbesondere auch für Geschmeidigkeit der Fertigprodukte bei tiefen Temperaturen und für Hitzebeständigkeit und Zugfestigkeit. Auch das Haftvermögen derartiger mit Öl gestreckter Produkte auf Metall ist als gut zu bezeichnen.

K. Steiner (Dachau)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Rohrer, P., und C. Pariente-Pont-de-Cherny (Isère), **Industrie du Caoutchouc souple. Pulverregenerate.** (Rev. gen. Caoutch. **31**, 357, 1954). (4 S.)

Die Eigenschaften neuartiger aus Reifenabfällen hergestellter Pulverregenerate werden beschrieben. Derartige, **Nervastral** genannte Pulver enthalten 50—60% Kautschuk, 14—19% Asche, 18—20% Ruß, sintern selbst bei Lagerung unter Druck nicht und verschmutzen nicht die Apparatur. Drei Mischungen, mit je 40 Teilen **Smoked Sheets,** 65 Teilen aktivem Füllstoff **Frantex B 2,** den üblichen Zusätzen an Weichmachern, Beschleunigern und Schwefel versetzt, enthielten a) 113 Teile gewöhnlichen Regenerats, b) 119 Teile Pulverregenerat **„Sahara 54“,** c) 119 Teile **„Sahara 54“,** dem der Füllstoff schon vor der eigentlichen Mischung einverleibt wurde. Bei **c)** waren benötigte Einmischdauer und Temperaturanstieg geringer als bei **a)** und **b).** Die physikalischen Eigenschaften der drei Vulkanisate sind voneinander wenig verschieden. Nur der Abriebwiderstand des Vulkanisates nach **c)** ist größer. Die Produkte sollen sich besonders zur Herstellung von Straßenbelagen aus Kautschuk-Bitumen gut eignen.

K. Steiner (Dachau)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

H. Grüß-Berlin, **Ähnlichkeits- und Dimensionsbetrachtungen bei der Permeation und Wasseraufnahme von Kunststoffen.** (Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1954)

Die Differentialgleichungen für den Diffusionsvorgang gleichen denen für die Wärmeleitung weitgehend. Bei Wärmeausgleichsvorgängen unterscheidet man streng zwischen Wärmeleit- und Temperaturleitvermögen. Die Temperaturleitfähigkeit ist der Quotient der Wärmeleitfähigkeit und der auf das Volumen bezogenen spezifischen Wärme. Mit dem gleichen Recht sollte man zwischen der Permeationskonstante **P** und der Diffusionskonstante **D** unterscheiden, wobei letztere sich als Quotient von **P** und der Löslichkeit des diffundierenden Stoffes in dem Medium ergibt.

Für die Bestimmung von Wasserlöslichkeit und Permeation in Kunststoff wurde das von Gröber für Wärmeausgleichsvorgänge entwickelte Ähnlichkeitstheorem übertragen. Es ergibt sich dadurch eine Vereinfachung der Messung der Permeation durch Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Wasseraufnahme geometrisch einfacher Körper, für die die Differentialgleichung des Anlaufvorganges integriert werden konnte. Die aus dem Theorem geschlossenen Vorteile geschichteter Körper mit einerseits kleinem Permeationswert, andererseits hoher Wasseraufnahme hinsichtlich der Lebensdauer von in Einbettmassen eingeschlossenen feuchtigkeitsempfindlichen Bauelementen konnte experimentell bestätigt werden.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Pierce, R. R.-Philadelphia (USA), **Die Entwicklung dicker Schutzanstriche für chemische Beanspruchung.** (Werkstoffe und Korrosion **5**, 1, 1954). (4½ S.)

Untersucht wurde das Verhalten von 30 Anstrichstoffen auf der Basis von Vinylharz, Chlorkautschuk, trocknenden Ölen, Chlorkohlenwasserstoff und Neoprene in Industrie-Atmosphären bei einem Salzsäuregehalt von 6 verschiedenen Konzentrationen. Geprüft wurde vor allem die Abhängigkeit der Anstrichhaltbarkeit von der angewandten Gesamtschichtdicke. Es wurde nachgewiesen, daß unterhalb einer Filmdicke von 0,125 mm, insbesondere in der aggressiven Salzsäure-Atmosphäre, ein dauerhafter Schutzanstrich auf Stahluntergrund nicht erhalten werden kann, da in diesem Falle Filmdiskontinuitäten auftreten oder der Anstrich über Unregelmäßigkeiten (Ecken, Kanten, Vertiefungen der Unterlage) eine ungenügende Filmdicke aufweist. Handelsübliche Industriefarben ergeben im Dreischichtsystem

eine mittlere Filmdicke von nur 0,09 mm. Bei Filmdicken über 0,125 mm besitzt der Überzug auch über Oberflächenunregelmäßigkeiten eine ausreichende Dicke.

F. Peters (Hagen)

Sarx, H. F.-Köln, **D-D-Reaktionslacke.** (Werkstoffe und Korrosion **5**, 290, 1954). (5 S.)

Bei den D-D-Reaktionslacken handelt es sich um Lacke auf der Grundlage von Desmophon und Desmodur. D-D-Anstrichstoffe ergeben Filme von hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit.

Auf Grund von mehrjährigen Laboruntersuchungen und umfangreichen Erfahrungen aus der Praxis werden die Möglichkeiten und die Grenzen des Materials aufgezeigt. Es wird ein Überblick gegeben über das Verhalten in der Belichtung, in der Wärme und die Beständigkeit gegen die verschiedensten chemischen Agenzien, technische Flüssigkeiten und Lösungen. Für den Aufbau von Anstrichen auf verschiedenen Untergründen und für die Verarbeitung werden Richtlinien gegeben.

F. Peters (Hagen)

Scheifele, B.-Heidelberg, **Anstrichvorbereitung der Metalle. Neuere Erkenntnis der Reinigung und Passivierung.** (Werkstoffe und Korrosion **5**, 5, 1954). (5 S.)

Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit organischer Schutzüberzüge hängen vom Zustand und der Struktur des Metalluntergrundes ab. Durch eine Reinigung des Untergrundes muß eine von Fremdstoffen freie Metallfläche und eine Haftfläche von günstigem Oberflächenprofil geschaffen werden. Durch eine passivierende Vorbehandlung wird das Grundmetall mit einer inerten, festhaftenden und spannungsfreien Deckschicht versehen. Die neueren Erkenntnisse hinsichtlich Reinigungsgrad des Metalles, Säuberungs- und Passivierungsmethoden gewährleisten Schutzanstriche von erhöhter Wirksamkeit.

F. Peters (Hagen)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Clayton, F. H., **Der Textilhandel und die neuen Fasern.** (J. Soc. Dyers Color. **70**, 7, 1954). (6 S.)

Ausgehend von den Fragen, ob es die vollkommene Textilfaser gibt, und warum uns die natürlichen Fasern nicht genügen, wird die historische Entwicklung der Textilindustrie untersucht. Der Autor unterscheidet drei große Entwicklungsperioden. 1. Die Zeit der Industrialisierung im 19. Jahrhundert, die zu sprunghaft steigender Produktion und steigendem Verbrauch führt. 2. Die Zeit nach 1900, seit der man Kunstfasern aus Naturpolymeren herstellen kann. 3. Ab 1936 existiert die technische Produktion synthetischer Fasern. An eine Betrachtung über den Weltverbrauch zu verschiedenen Zeiten, in verschiedenen Ländern an verschiedenen Fasern schließt sich eine detaillierte Übersicht über synthetische Fasern aller Art, ihre Eigenschaften, Verarbeitungsweise usw. an. Zur wirtschaftlich erfolgreichen Anwendbarkeit einer Faser wird gefordert: 1. genügend auffallende, gefragte, wichtige Eigenschaften für Verwendungszwecke, die wieder einen gewissen Markt ausmachen; 2. der richtige Preis; 3. ein Minimum von materiellen Unzulänglichkeiten.

Über vergleichende Preisbetrachtungen auf der Basis des amerikanischen Marktes führt die Diskussion zu Mutmaßungen über die wahrscheinliche weitere Entwicklung des Weltmarktes. Die augenblickliche Lage der Faserindustrie und des Verbrauchers sind Anlaß zu wirtschaftlichen, kaufmännischen und produktionstechnischen Folgerungen.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Hummel, G., **Elektrostatische Aufladungen II.** (Melliand Textilber. **35**, 889, 1954). (3½ S.)

Verfasser geht zunächst auf Meßfehler ein, die bei der Ermittlung physikalischer Daten von Fasern durch elektrostatische Aufladung eintreten können: Wägefehler, Fehler bei der Bestimmung der sogenannten Haftfestigkeit und Bauschelastizität (im letzteren Fall bilden diese elektrostatischen Einflüsse übrigens einen nicht unwesentlichen Teil des praktischen Verhaltens der Faser. Der Ref.). Es werden die in der Praxis benutzten Maßnahmen zur Beseitigung und Verhütung elektrostatischer Aufladung, wie Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes, Verwendung elektrisch leitender Präparationen, Ionisierung der Luft durch radioaktive Stoffe und durch hochfrequente Hochspannungswechselfelder unter Besprechung handelsüblicher Vorrichtungen und Mittel im einzelnen behandelt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Lyons, W. James und Irven B. Prettyman, **Die Anwendung des ballistischen Pendels im Aufpralltest bei der Untersuchung von Reifencord.** (Text. Res. J. **18**, 917, 1953).

Nach kurzen zusammenfassenden Betrachtungen über die Bruchfestigkeit von Garnen und Cord wird ein ballistisches Pendel zur Absolutmessung der Bruchenergie beschrieben. Dabei prallt das Pendelgewicht aus bekannter Höhe gegen die überkreuzt aufgespannte Materialprobe, verliert durch die Zerreißarbeit Energie und erreicht auf seinem weiteren Wege nicht mehr die im Leerversuch ermittelte Umkehrhöhe. Aus dieser Höhendifferenz läßt sich die Bruchenergie bestimmen. An die genaue Beschreibung des Apparates schließt sich kurz die der zugehörigen Theorie an. Die in der Reifenindustrie üblichen Kenngrößen wie toughness, toughness index usw. werden ihrem physikalischen Inhalt nach definiert. Vergleichsmessungen an Nylon- und Rayoncordproben zeigen, daß Nylon nicht die erwarteten überlegenen Eigenschaften aufweist. Die Meßgenauigkeit des Gerätes liegt, wie aus vergleichenden Reihenmessungen hervorgeht, bei etwa 1,25 %. Nach einer Gegenüberstellung von Aufpralltest und den üblichen low-speed-Testverfahren wird der durch den Aufprall hervorgerufene Bruchvorgang beschrieben. Da die Zerreißenergie beim hier beschriebenen Verfahren um 35 % höher als beim low-speed-Test (mit konventionellem Cordtester gemessen) liegt, wurde die Verlängerung der Probe während des Bruches photografisch registriert. Es ergibt sich, daß eine Aufprallbruchlast definierbar ist, zu der eine bestimmte Probendehnung gehört. Die Genauigkeit der Methode wird durch die verschiedenen Vergleiche experimenteller Werte geprüft und diskutiert.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Woo, H. K. und D. J. Montgomery, **Verarbeitungs- und Materialeinfluß auf Gewebe im zweidimensionalen Spannungs-Dehnungstest.** (Textile Research I. **23**, 925, 1953). (5 S.)

Mit einer selbstentwickelten apparativen Methode wird das Spannungs-Dehnungsverhalten von Gewe-

ben bei Einwirkung zweier senkrecht aufeinanderstehender Kräfte im Vergleich zu den üblichen eindimensionalen Tests untersucht. Ebenso wurde der Einfluß einer Neoprenschutzschicht auf verschiedene Luftschiffseiden (Fortisan, Dacron, Nylon) untersucht. Beim zweidimensionalen Zug weisen die Fortisanfabrikate immer eine wesentlich größere Steifheit auf als beim eindimensionalen. Auf Grund dieser Meßergebnisse werden die Eigenschaften von verdrillten und gefüllten Fasern mittels eines empirischen Vergleichskoeffizienten gegenübergestellt und im einzelnen diskutiert.

K. Jäckel (Marburg/L.)

d) Textilveredlung und Färberei

Kling, W. und H. Mahl-Düsseldorf, **Zur Kenntnis des Waschvorganges IX. Elektronenmikroskopische Untersuchungen auf Baumwolle und Wolle.** (Melliand Textilber. **35,** 640, 1954).

Künstliche und natürliche textile Anschmutzungen mit Teilchengrößen, die unterhalb des lichtmikroskopischen Auflösungsvermögens liegen, wurden mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Dazu wurde eine näher beschriebene Abdrucktechnik angewendet. Anschmutzungen mit so geringen Teilchengrößen sind schwerer durch Waschen von der Faser zu entfernen und daher waschtechnisch interessanter als solche mit gröberen Teilchen. Es werden Aufnahmen von Eisenoxyd, Ruß, eingetrockneter Tusche und natürlichem Staub, und zwar in Substanz und als Anschmutzung auf der Faser wiedergegeben. Aufnahmen der Oberflächen von sauberer Baumwolle und Wolle sind vorangestellt. Die Anzahl der in einem Bildausschnitt sichtbaren Teilchen entspricht in den meisten Fällen weitgehend dem wirklichen Verschmutzungsgrad des gesamten Musters. Im Hinblick auf die geringe Größe des abgebildeten Ausschnittes der Faseroberfläche ist dieses Ergebnis überraschend und läßt auf eine unerwartet gleichmäßige Verteilung des Schmutzes auf der Faser schließen. Damit ist eine der Voraussetzungen, die zu einer elektronenmikroskopischen Untersuchung des Waschprozesses erfüllt sein müssen, erfüllt.

H. Lange (Düsseldorf)

Hutchinson, E.,-Stanford, **Die Eigenschaften von Waschmittellösungen. 1. Molekulargewichte, durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt.** (J. Coll. Sci. **9,** 191, 1954). (5½ S.)

Wegen des Zusammenhangs der Lichtstreuung mit $d\pi/dc$ (π = osm. Druck) ist es bei kolloiden Elektrolyten nicht statthaft, die Anwesenheit von Gegenionen bei der Berechnung der Aggregatgröße nicht zu berücksichtigen. Bei vereinfachender Annahme, daß die Zahl der Gegenionen pro Aggregat einer Na-Dodecylsulfatlösung konstant sei, wird ein Ausdruck abgeleitet, der den Einfluß dieses Verhältnisses auf die Lichtstreuung beschreibt. Hieraus ergibt sich, daß mit zunehmender Ladung und damit zunehmender Zahl der freien Gegenionen immer kleinere Werte für das scheinbare Molgewicht (Aggregatgröße) erhalten werden. Annähernd richtige Werte sind nur in mäßig konzentrierten Elektrolytlösungen zu erwarten. Die scheinbare Vergrößerung der Aggregate bei Elektrolytzusatz, die man bei der Lichtstreuung beobachtet, kann daher auf die Änderung von $d\pi/dc$ durch Assoziation der Gegenionen mit dem Aggregat zurückgeführt werden. Bei Abschätzung der freien Ladungen aus Leitfähigkeitsdaten von + 15 für Dodecylaminohydrochlorid-Aggregate und von — 14 für Na-Dodecylsulfat-Aggregate sind im ersteren Falle 133, im zweiten 80 Einzelmoleküle pro Aggregat als wahrscheinliche Werte anzusehen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Burcik, E. J., J. R. Sears und A. Tillotson-Oklahoma, **Die Oberflächenplastizität von Natriummyristat-Lösungen.** (J. Coll. Sci. **9,** 281, 1954) (4 S.)

Natriummyristat-Lösungen zeigen unterhalb einer von der Konzentration abhängigen Übergangstemperatur Oberflächenplastizität, d. h. die Oberflächenviskosität steigt mit abnehmender Schergeschwindigkeit. Die Übergangstemperatur hat bei einer Konzentration von 0,002 n ein Maximum, und zwar zwischen 46 und 47° C. Die Oberflächenplastizität kann durch Zugabe von NaOH aufgehoben werden. Es wird angenommen, daß die Oberflächenplastizität auf eine Anreicherung von Hydrolyseprodukten an der Oberfläche zurückzuführen ist.

H. Lange (Düsseldorf)

Sippel, A.-Freiburg i. Br., **Die Bedeutung und Beseitigung der elektrostatischen Aufladung der Textilfasern** (Melliand Textilber. **35,** 831, 1954). (4½ S.)

Der Stellung der einzelnen Faserarten in der (empirischen) elektrostatischen Reihe werden die spezifischen elektrischen Widerstände und die Gleichgewichtswassergehalte der Fasern gegenübergestellt, wobei sich Antibasis zwischen Wassergehalt und elektrischem Widerstand ergibt. Die Neigung zur positiven oder negativen Aufladung nimmt mit abnehmenden Wassergehalt (gegen die beiden Enden der elektrostatischen Reihe hin) zu. Es werden die Abhängigkeit der Aufladung vom Zustand und der Bewegung der Faser und des Fadens sowie die Möglichkeiten zur Beseitigung und Verhütung der Aufladung besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Happe, W.-Frankfurt/Main-Höchst, **Die Bedeutung der Wasserstoffbrücke bei textilchemischen Vorgängen.** (Melliand Textilber. **35,** 871, 1954). (5½ S.)

Vf. bespricht die Rolle der Wasserstoffbrücke beim Zusammenhalt der Makromoleküle der Faser, bei der Färbung von Acetatfaser mit Dispersionsfarbstoffen, bei der Färbung von Wolle mit sauren Wollfarbstoffen, bei der Färbung mit Küpenfarbstoffen, Direktfarbstoffen und durch Kupplung in der Faser gebildeten Azofarbstoffen, bei Egalisier- und Abziehvorgängen sowie bei der Quellung von Zellulose.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Michie, A. G. H., **Über die Bedruckbarkeit von Terylen-Polyesterfasern.** (J. Soc. Dyers. Colour. **70,** 13. 1954). (3 S.)

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Farbstofftypen ausgeführt: Duranol- und Dispersolfarben, Alcian Blau 8G, Küpenfarbstoffen, Pigmentdruckfarben. Verschiedenste Farbstoffe werden in ihrer Anwendbarkeit zum Bedrucken von Terylenfasern diskutiert, Mängel und Mißerfolge werden aufgezeigt. Die Untersuchung der Diffusionskoeffizienten und der Sättigungswerte verschiedener dispergierter Farbstoffe ergaben, daß Terylen insgesamt etwas stärker absorbiert als Nylon, aber etwas schwächer als Acetatrayon. Die relativen Diffusionskoeffizienten von Terylen, Acetatrayon und Nylon verhalten sich bei 85° C wie 1 : 500 : 700. Das Hauptproblem

liegt also anwendungstechnisch in dem kleinen Diffusionskoeffizienten des Terylens. Die Färbung in der Dampfphase und unter erhöhtem Druck (Duranol, Dispersol und Küpenfarbstoffe) wird besprochen, desgleichen der Zusatz von Quellmitteln. Von letzteren hat sich das p-Hydroxydiphenyl als am wirksamsten erwiesen. Bei Atmosphärendruck ist die Anwendung von Quellmitteln am erfolgreichsten. Es folgt die Beschreibung einer erprobten Färbemethode mit Duranol und Dispersol-Farbstoffen. Licht- und Waschechtheit sowie die Farbschattierung werden erörtert. Nach der Besprechung der Pigmentdruckfarben für Terylen folgt die der Küpenfarbstoffe. Dabei zeigt es sich, daß die alkalische Leukoform oder der unreduzierte Farbstoff geringere Affinität besitzen und das Verfahren mit der sauren Leukoverbindung erforderlich machten. Dafür werden zwei Methoden beschrieben. Küpenfarbstoffe erfordern zur guten Fixierung das Dampfverfahren unter erhöhtem Druck. Ihre Lichtechtheit auf Terylen ist verglichen mit Baumwolle geringer. Nach der Diskussion der Oxydationsfarbstoffe folgt die der charakteristischen Druckeigenschaften und die der mechanischen Eigenschaften der Farbfilme. U. a. wird deutlich, daß Terylen auf Küpenfarbstoffe nicht reduzierend wirkt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Takada, H.-Osaka, **Protoplasmatologische Untersuchungen an den an hochosmotische Umgebung angepaßten Hefezellen.** (J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., D, **4**, 17, 1953). (9¼ S.)

Durch Kultur an NaCl und KCl im Medium angepaßte Zellen sind durch Chloridlösungen von Na, K und Ca oder durch Glyzerin weniger leicht als normale Zellen oder gar nicht zu plasmolysieren. Die Eigenschaft bleibt bestehen, wenn durch Passagen in Medien geringeren osmotischen Druckes kultiviert wird. Das Permeationsvermögen nimmt ab in der Reihe: Harnstoff > Glyzerin > KCl > NCl > $CaCl_2$.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Nagai, S.-Osaka, **Osmotische und mechanische Beziehungen an den Stomata von Commelina communis.** (J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., D, **4**, 27, 1953). (8 S.)

Hypertonische Zuckerlösungen stören die automatische Regulation der Schließ- und Nebenzellen in einem vom Hypertoniegrade abhängigen Maße.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Grüner, H.-D. und W. Ruske-Berlin, **N-Endgruppenbestimmung an einem Bence-Jones-Eiweißkörper.** (Z. Naturforschg. **9b**, 415, 1954). (2 S.)

Als endständige Aminosäure wurde an einem Uro-Paraprotein von genanntem Charakter papierchromatographisch Glutaminsäure erhalten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wohlfahrt-Botternmann, K. E.-Witten/Ruhr, **Zur sublichtmikroskopischen Struktur des Cytoplasmas und zum Nachweis seiner „Partikelpupulationen".** (Protopl. **43**, 347, 1954). (35 S.)

Die die Biosomentheorie F. E. Lehmanns, die Chromidientheorie L. Monnés und die Leptonentheorie L. H. Bretschneiders stützenden elektronenoptischen Bilder sind dem Lebenszustande nicht äquivalent; Verf. tritt für sublicht mikroskopische Strukturlosigkeit des undifferenzierten Cytoplasmas ein (158 Schriften angeführt).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Nagai, S.-Osaka, **Aminosäurezusammensetzung von unter hypertonischen Bedingungen gewachsenen Hefezellen.** (J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., D, 4, **35**, 1953). (8 S.)

Papierchromatographisch werden mindestens 12 Aminosäuren in den an NaCl-angereicherten Medien gezogenen Zellen ermittelt; mit steigender Hypertonie des Mediums sinkt die Zahl der nachweisbaren Säuren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kelly, J. W.-Woods Hole (Mass.), **Metachromasie an den Eiern von 15 niederen Tieren.** (Protoplasma **43**, 329, 1954). (18 S.)

Toluidinblau-Metachromasie nachgewiesen für das Gel der Eier, seine äußeren Bedeckungen und das Ovargewebe; Kerne und inneres Cytoplasma sind seltener oder schwächer metachromatisch.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gross, P. R.-Philadelphia (Pa.), **Über den Mechanismus der Dotter-Lysisreaktion.** (Protopl. **43**, 416, 1954). (13 S.)

Eingehende Analyse der Zeitreaktion bei Anwesenheit von Ca^{2+}, Abhängigkeit vom p_H und thermale Hemmung der Reaktion, welche durch Proteine katalysiert wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Helmcke, J.-G.-Berlin-Dahlem, **Die Feinstruktur der Kieselsäure und ihre physiologische Bedeutung in Diatomeenschalen.** (Naturwiss. **41**, 254, 1954). (1⅓ S.)

Die Kieselsäureverbindungen sind in polarisationsoptisch- und elektronenmikroskopisch-amorphem Zustande der Schale eingelagert; gelegentlich erhaltene Schaumstrukturen der Schale haben ihre Parallele in porösen Gefügen von Kieselsäuregelen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bairati, A.-Bern und A. Grignolo-Bari, **Submikroskopische Struktur der Rinder-Linsenkapsel.** (Naturwiss. **41**, 263, 1954). (1¼ S.)

Elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigen den polarisationsoptischen Befund, daß die Kapsel der Augenlinse lamellar mit zwischengelagerter granulärer, metachromatischer Substanz ist; die Lamellen sollen aus Protein und einer unbekannten, gegen Hyaluronidase empfindlichen Substanz bestehen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Crick, F. H. C.-Brooklyn, **Strukturvorschlag für Kollagen.** (J. Chem. Phys. **22**, 347, 1954).

Das beschriebene Modell besteht aus zwei Polypeptidketten, die sich schraubenförmig um eine gemeinsame Achse winden. Die Wechselbeziehung zwischen beiden Ketten verläuft über die Faserachse hinweg. Aus beiden Ketten wird jeweils aus zwei Aminosäurenresten, genannt A und B, ein asymmetrisches Strukturelement gebildet, dessen Zusammenhalt durch Wasserstoffbindungen senkrecht zur Faserachse erfolgt. Aus röntgenographischen Daten wird Linkswindung der Schraube begünstigt, wobei

anzunehmen ist, daß das gewöhnlich beobachtete Diagramm einer etwas gestörten Helix entspricht. Für die vorgeschlagene Struktur werden die vorläufigen zylindrischen Koordinaten angegeben. Das Modell macht bestimmte Voraussetzungen für die Seitenketten. So können Prolin oder Hydroxyprolin keine Reste des Typus B bilden. Das β-C-Atom eines Restes vom Typus B der einen Kette und der nächste Rest vom Typus A der anderen stehen miteinander in so engem Kontakt, daß anzunehmen ist, daß jeweils ein Rest eines solchen Paares Glykokoll sein muß. Dies würde den hohen Glykokollgehalt des Kollagens erklären. Qualitativ scheint dieser Strukturvorschlag durch die Röntgendaten gestützt zu werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Lellep, O. G.-Milwaukee, **Neueste Erfahrungen auf dem Gebiete des Zement- und Kalkbrennens in Europa.** (Mining Engineering, Juli **1954**, 715). (4½ S.)

Eindrücke einer im Jahre 1953 vom Verfasser unternommenen Reise durch Westeuropa mit Angaben über neuere Brennverfahren von Zement (Drehöfen), Kalk und Dolomit, Leistungs- und Produktionsziffern. Auch Anlagen in der Bundesrepublik werden besprochen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Benesovsky-Reutte/Tirol, **Neuentwicklung auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie.** (Metall **8**, 378, 1954). (7 S.)

An Hand von 145 Quellennachweisen wird ein kurzgefaßter Überblick gegeben über neuere Erkenntnisse und Neuentwicklung auf folgenden Gebieten der Pulvermetallurgie: Herstellung und Eigenschaften von Metallpulver; Vorgänge beim Pressen und Sintern; Herstellung hochschmelzender Metalle; Herstellung seltener Metalle; Hartstoffe und Hartmetalle; Kontaktwerkstoffe; Leichtmetalle; Buntmetalle; Poröse Werkstoffe, Eisenpulvermetallurgie; Magnetische Werkstoffe; Metallkeramik.

F. Peters (Hagen)

Franssen, H.-Oberhausen (Rhld.), **Das Pulverwalzverfahren und seine wirtschaftlichen Aussichten.** (Metall **8**, 365, 1954). (2½ S.)

Beschrieben werden ältere Verfahren und als neueres Verfahren das Verfahren der Metallband-GmbH, nach denen durch Walzen und anschließen des Sintern aus Metallpulver in einem kontinuierlichen Arbeitsgang endlose Metallbänder hergestellt werden.

F. Peters (Hagen)

Goldbeck, O. von-Teddington, Middx., **Schutzüberzüge auf Metallen gegen Verzunderung bei hohen Temperaturen.** (Metalloberfläche A **8**, 81, 1954). (4 S.)

Geeignete Schutzüberzüge auf Metallen können einen erheblichen praktischen Wert besitzen. Verfahren wie Alitieren und Chromieren hatten vielfach eine wesentliche Verbesserung der Zunderbeständigkeit zur Folge. Gelegentlich kann ein Zunderschutz von Metallen durch ihre Halogenide in Frage kommen. Nitrid- und Carbidüberzüge werden als Hochtemperaturschutz nicht oder nur selten verwendet, da die Affinität der Metalle zu Sauerstoff durchweg größer ist als zu Stickstoff, so daß bei höheren Temperaturen Austauschreaktionen eintreten, die die Qualität der Schichten vermindern würden. Die besten Aussichten, guten Zunderschutz bei hohen Temperaturen zu gewähren, haben keramische Überzüge aus Oxyden. Derartige Überzüge sind bereits häufig in der Praxis mit gutem Erfolg eingesetzt worden.

F. Peters (Hagen)

Rutkowski, W. und St. Stolartz-Gliwice (Polen), **Gesinterte Kontaktstoffe auf der Grundlage Wolfram-Kupfer und Wolfram-Silber.** (Technik **9**, 391, 1954). (3 S.)

Als Ausgangswerkstoff für elektrische Kontakte aus gesintertem Wolfram-Kupfer und Wolfram-Silber dienen Wolfram-, Kupfer- und Silberpulver. Drei Herstellverfahren wurden untersucht: Das Mischen, Pressen und Sintern der Pulver, das Tränken des gesinterten Wolfram-Skelettes mit flüssigem Kupfer oder Silber, das Warmpressen.

Die mit Kupfer oder Silber getränkten Wolfram-Skelette zeigten die günstigsten Ergebnisse.

F. Peters (Hagen)

Benesovsky, F.-Reutte/Tirol, **Hochwarmfeste Sinterwerkstoffe.** (Werkstoff und Korrosion 5, 288, 1954). (2 S.)

Die bisher bekannten hochwarmfesten Legierungen werden in Zukunft durch Sinterwerkstoffe, welche höhere Arbeitstemperaturen erlauben, ergänzt. In der Praxis haben sich bereits Hartmetalle auf der Basis Titan-Carbid mit Nickel-Chrom-Kobalt-Bindung bewährt. Hochschmelzende Oxyde und metallkeramische Werkstoffe sind wegen ihrer Sprödigkeit und schlechten Temperaturwechselbeständigkeit für Turbinenschaufeln wenig geeignet.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Licata, F. J.-Harrison, N. J., **Die Rolle der Fettsäuren in Metallseifen.** (J. Amer. Oil Chem Soc. **31**, 204, 1954).

Für die Herstellung, die physikalischen Eigenschaften und die technische Anwendung von Metallseifen spielt neben dem verwendeten Metall vor allem die Art der Fettsäure eine wichtige Rolle. Das Herstellungsverfahren hängt davon ab, ob man von flüssigen oder festen Fettsäuren ausgeht. Die flüssigen Fettsäuren läßt man im allgemeinen mit den Oxyden, Karbonaten oder Acetaten der Metalle unmittelbar reagieren. Metallseifen der festen Fettsäure werden am besten aus Lösungen der Natriumseifen gefällt und so als feine Pulver erhalten. Die physikalischen Eigenschaften der Kalziumseifen verschiedener Fettsäuren werden in einer Tabelle zusammengestellt. Die Eigenschaften und technischen Anwendungen der Metallseifen von Ölsäure, Linolsäure, Harzsäuren, Fettsäuren von Sojabohnen- und Tungöl, Naphthensäuren, Tallölfettsäure, 2-äthylhexansäure, Stearin-, Ricinol-, Hydroxystearin- und Laurinsäure werden eingehend beschrieben. Als Anwendungsgebiete werden Anstrichmittel und Lacke, keramische Glasuren, Schmiermittel, Hydrophobierungsmittel für Textilien, Druckfarben, Stabilisieren von Vinylharzen, Papierherstellung, chemische Reinigung, Verhinderung des Zusammenbackens von Pulvern, Pulvermetallurgie und Kosmetik genannt.

H. Lange (Düsseldorf)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Deuser, Fr., **Meßtechnische Erfassung von Größe und elektrischer Ladung kleiner Schwebstoffteilchen.** (Die Elektropost **7**, 222, 1954). (2¼ S.)

Beschrieben werden die Entwicklung und der Aufbau eines Aerosol-Meßstandes. Dieser gestattet die Bestimmung von Teilchendurchmesser, Ladung und Ladungssinn eines zu untersuchenden Schwebstoffes nach der „Fallgeschwindigkeitsmethode". Die Grenzen des Verfahrens werden erläutert, und der Berechnungsgang zur Bestimmung obiger Faktoren wird mitgeteilt. Ultramikroskopisch aufgenommene Teilchenbahnen werden in den Abbildungen wiedergegeben.

Diese gut definierte und auf die praktischen Laborbedürfnisse abgestimmte Meßmethode gestattet somit die schnelle und einwandfreie Erfassung der wesentlichen Kenngrößen eines Aerosols.

F. Peters (Hagen)

b) Analyse

Jerchel, D. und R. Staab-Müller-Mainz und Heidelberg, **Analytische Kennzeichen und Wuchsstoffwirkung von Homologen und Peptiden der Indol-3-Essigsäure.** (Z. Naturforschg. 9b, **411**, 1954). (4 S.)

Zu eindeutiger papierchromatischer Bestimmung der Stoffe werden R$_F$-Werte, elektrophoretische Wanderung, Absorptionsspektrum, Farbenreaktion, Wirkung im Erbsen- und Beeinflussung im Kresse-Test an pflanzlichen Indolabkömmlingen und einigen synthetischen Indolylacetyl-Peptiden untersucht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schumacher, G.-Tübingen, **Graphische Registrierung und Auswertung von Serum-Eiweiß-Analysen mit dem Mikro-Elektrophoresegerät nach Antweiler.** (Chemie-Ing.-Techn. **26**, 279, 1954). (3 S.)

Auf der Grundidee eines Vorschlages von D. Berg aufbauend wurden vom Autor ein Registrier- und ein Zeichengerät entwickelt, die in ihrer Methodik beschrieben werden. Sie gestatten bei hinreichender Genauigkeit Registrierung und Auswertung der Meßergebnisse auf graphischem Wege. Die geringfügige Vergrößerung der Fehlerbreite der gesamten Methode (etwa 1%) fällt bei klinischen Untersuchungen nicht ins Gewicht.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Kleinert, T. N. und Bauer, J.-Montreal und Lenzing, **Schnellbestimmung von gebundenem Formaldehyd in Zellulosematerialien.** (Melliand Textilber. **35**, 868, 1954). (3 S.).

Durch saure Hydrolyse wird die Gesamtmenge Formaldehyd erfaßt, sowohl das in Form von Oxymethylen bzw. Polyoxymethylen vorliegende wie auch das durch andersartige Kondensationen gebundene. Die Hydrolyse wird durch konzentrierte Phosphorsäure bewirkt, wobei im Gegensatz zu Schwefelsäure störende Verfärbungen kaum auftreten. Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgt kolorimetrisch vermittels der Phosphorsäure beigemengter Chromotropsäure, die mit Formaldehyd eine rötliche Violettfärbung ergibt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Hukki, R. T.-Helsinki, **Trommelmühlenleistung und Kraftbedarf in Beziehung zur Drehgeschwindigkeit.** (Mining Engineering, Juli **1954**, 729). (2¾ S.)

Mathematische Behandlung der Beziehungen zwischen Mühlenleistung, Drehgeschwindigkeit, Kraftbedarf und Mühlendurchmesser.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Berichtigungen

zur Arbeit

Tensoren zur Berechnung großer Formänderungen

Von W. Lode (Leverkusen)

Kolloid-Z. **138**, 28 (1954)

Es muß heißen:

S. 30 r. Sp. in [H 2] unterm Bruchstrich statt $+$ $-$

S. 33 r. Sp. 8. und 7. Zeile von unten

statt $\ldots = |\tilde{A}|\, df \cdot A^{-1} \ldots$ $\ldots = |A|\, df \cdot \widetilde{A^{-1}} \ldots$

S. 34 r. Sp. oberste Gleichung statt

$\ldots = \widetilde{G(A - I + A - I + mA - II)}$

$\ldots = G(\widetilde{A - I} + A - I + m\widetilde{A - I}\, I)$

S. 36 r. Sp. 2. Zeile statt statistisches : statisches

S. 37 r. Sp. 16. Zeile statt Einheitstensor: Einheitsvektor

S. 38 l. Sp. 7. Zeile v. unten statt Maßregeln: Maßzahlen

Über Ausgleichsvorgänge in der Maxwell-Flüssigkeit

Von J. Pawlowski (Leverkusen)

Kolloid-Z. **138**, 20 (1954)

Es muß stehen

Seite 24, Formel [28a] statt $e^{\gamma \pm k\,t} : e^{\gamma \pm k\,t}$

Seite 24, Formel [29] statt $\gamma + k$ bzw. $\gamma - k$: γ_{+k} bzw. γ_{-k}

Seite 24, Formel [35] statt $\beta_k{}^t : \beta_k\, t$

Seite 25, Formel [43] statt $P(A) = +1/3$: $P(A) = A + 1/3$

Seite 26, Unterschrift Abb. 6 statt gemäß [48]: gemäß [25]

Seite 27, Abb. 9: Figur um 90° gegen Uhrzeigersinn drehen.

Ferner sind die Zeichen L in den Formeln [7], [7a], [17] und a in der Formel [47] in Kursiv-Lettern einzusetzen.

Ergänzung

Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption

Von W. L. H. Moll (Berlin)

Kolloid-Z. **138**, 114 (1954)

Die Anschrift lautet: Dr. W. L. H. Moll, Berlin-Wilmersdorf, Barstraße 24a

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 138 und 139 (1954)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W. T. S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**138** oder **139**) an, die zweite die Seitenzahl

Agoston, G. A., W. H. Harte, H. C. Hottel u. a., Benzin, napalmverdickt. **R. 138,** 192
Alexander, G. B., Mono-Kieselsäure, Polymerisation. **R. 138,** 125
Allan, A. J. G. und J. H. Schulman, Phenol-Verbindungen, Oberflächenfilme. **R. 138, 124**
Altenburg, K. s. S. Kästner
v. Antropoff, A., Untersuchg. über die Adsorption v. Gasen v. kleinsten bis zu höchsten Drucken. Berichtigung: **138,** 128
Auerbach, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 38, 81.

Bairati, A. u. A. Grignolo, Rinder-Linsenkapsel. **R. 139,** 187
Baker, H. R., C. R. Singleterry u. E. M. Solomon, Sulfonate, Korrosionsverhütende Eigenschaften. **R. 138,** 191
Ballun, A. T. s. J. V. Karabines
Bandel, W. u. a. s. W. Lautsch
Barbier, J., Kautschuk, Gasdurchlässigkeit. **R. 139,** 183
Barer, R., Interferenz-Mikrospektroskopie. **R. 139,** 180
Barnett, A. J. G., H. Lees u. D. K. Smith, Fettsäuren, quantitat. Bestimmg. **R. 138,** 64
Baschant, E., PVC-Schaum, Bedeutg. u. Entwicklungsmöglichkt. **T. 139,** 176
Bauer, J. s. T. N. Kleinert
Baumgartner, F. N., Alkyl-Bensol-Sulfonate, Waschvermögen. **R. 138,** 188
Baur, F. J., Glycerinacetat-Fette. **R. 138,** 128
Bédert, W., Nickelhydroxyd, koll. **O. 139,** 133
Benesovsky, F., Sinterwerkstoffe. **R. 139,** 188
— Pulvermetallurgie. **R. 139,** 188
—, Korngestalt u. Korngröße, Bedeutg. f. d. Pulvermetallurgie. **T. 138,** 59
Berry, W. R., Zellulose, regeneriert. **R. 138,** 61
Bertalanffy, L. von, Fließgleichgewicht des Organismus. **O. 139,** 86
Beyersdorfer, K., Anziehung gleicher Strukturelemente, gegenseitige. **R. 138,** 62
Biedermann, W. u. a. s. W. Lautsch
Bielak, E. B. u. E. W. J. Mardles, Oberflächen. **R. 139,** 181
Blohm, H. s. K. Guthmann
Blumhof, G., Wasserempfindliches Pulver, Korngrößenanalyse. **T. 138,** 111
Bock, E., Schichtstoffe m. ungesättigten Polyesterharzen. **T. 139,** 175
Bode, F., Papierchromatographie. **R. 138,** 64
v. Borries, B., Elektronenmikroskopie, heutiger Stand. **T. 138,** 111
Bose, A. N. u. J. Misra, Oberflächenspannung. **O. 139,** 165
— — Wasser-propionsaures Natrium u. Wasserbuttersaures Natrium m. versch. Alkoholen. **O. 139,** 163
Bourgion, D. u. M. Joly, Gelatine-Gummiarabikum-Wasser. **R. 139,** 182
Braukmann, B., Kornkennlinie d. Flugasche. **T. 138,** 59
Breitner, H. J. O., Über optische Messungen an automatischen kontinuierlichen Verdünnungsreihen. **O. 138,** 95
Broser, W. u. a. s. W. Lautsch
Brown, R. A., J. B. Shumaker jr., J. R. Cann u. a., Elektrophoresekonvektionsapparat. **R. 138,** 63
Brüche, E. u. G. Schimmel, Ritzen v. Glas. **R. 139,** 181
de Bruyn, P. L., J. Th. Overbeek u. R. Schuhmann, Flotation. **R. 138,** 61
Burcik, E. J., J. R. Sears u. A. Tillotson, Natriummyristatlösungen. **R. 139,** 186
Burte, H. M., Fasern, tierisch. **R. 138,** 61
Buzágh, A., Montmorillonitsuspensionen. **O. 139,** 74
—, A., H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 73, 81.

Cann, J. R. u. a. s. R. A. Brown
Carroll, B. u. J. W. van Dyk, Stärkehydrolyse. **R. 138,** 127
Chattoraj, D. K. u. a. s. B. N. Ghosh
Chouteau, J., Peptide, Ultrarotspektographie bei der Synthese. **R. 138,** 123
Ćirić, J. s. Gj. Stefanović
Clayton, F. H., Fasern. **R. 139,** 185
Crick, F. H., Kollagen, Strukturvorschlag. **R. 139,** 187
Cohen, I., C. F. Hiskey u. G. Oster, Ammoniumsalze. **R. 139,** 179
—, I. s. A. Veis

Dacey, J. R. u. D. G. Thomas, Adsorption an Saran-Kohle. **R. 138,** 189
Davies, J. T., Makromoleküle in Grenzflächen. **R. 138,** 125
Davies, J. T. u. E. Rideal, Geladene Filme, Eindringen v. Ionen. **R. 138,** 125
Defay, R. u. J. Roba-Thilly, Oberflächenspannung, Zeitabhängigkeit. **R. 138,** 124
Delbrück, M., Bakteriophage. **R. 138,** 190
Deuser, Fr., Meßtechnische Erfassg. kl. Schwebstoffteilchen. **R. 139,** 189
Diem, M., Staubverteilg. aus Schloten n. Messg. i. Gelände. **T. 138,** 58
Dietzel, A., Mehrstoffsysteme, Aufbau. **T. 138,** 111
—, Silikatforschung, Beispiele a. d. Max-Planck-Institut. **T. 138,** 111
Dodd, R. E. u. P. L. Robinson, Experimentelle Anorganische Chemie. **B. 139,** 177
Dolmetsch, H., Zellulosefasern. **R. 138,** 188
Doty, P. u. a. s. M. E. Reichmann
Drisch, N., P. Rodet, J. J. Trillat u. C. Legrand, Viskose, Filme. **R. 138,** 188

Duclaux, J., Colloides et Gels. **B. 139,** 176
Dudgeon, M. J., R. S. Thomas u. F. N. Woodward, Alginatfasern, anorganische. **R. 138,** 188
Duke, J. u. a. s. W. K. Taft
Dürbaum, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 42, 43, 95
van Dyk, J. W. s. B. J. Carroll

Earley, P. J. u. M. J. Sanger, Elastomere. **R. 139,** 184
Eberle, G. s. G. Zeidler
Ecker, R., Kautschuk, Dispergierung v. Füllstoffen. **R. 139,** 183
Edelmann, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 122
von Eichborn, J. L., Bericht über die Staubtagg. in Bad Kissingen, 22. u. 23. 4. 1954. **T. 138,** 58
—, Bericht über d. 4. Tag. Steine u. Erden in Aachen 29. u. 30. 4. 1954. **T. 138,** 109
Eichler, J. A. s. J. R. Vaughan jr.
Eisenlohr, H., Real- u. Imaginärteil d. komplex. Dielektrizitätskonstanten. **W. K. 138,** 57
—, Dielektrizitätskonstante, Real- u. Imaginärteil. **W. K. 138,** 57
Eisenschitz, R., Molekulartheorie. **O. 139,** 38
—, R., H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 42, 43
Eisfeld, G. u. H. Seefeldt, Paraaminosalicylsäure, Isonikotinsäurehydrazit. **R. 138,** 192
Endres, H. u. a. s. W. Grassmann
Epstein, J. s. Ch. Tanford
Escales, E., Kunststoffe, thermoplastische. **T. 139,** 176

Feitknecht, W., H. Studer u. H. Meyer, Koll Nickelhydroxyd. **O. 139,** 131
Fendler, H. G., W. Husmann u. H. A. Stuart, Fadenmoleküle, Temperaturabhängigkt. **R. 139,** 179
Feucht, W., Spannungsoptik, rheologische Probleme. **O. 139,** 17
—, W., H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 37, 38
Foster, J. F. s. J. T. Yang
Frank, P., Permeationsvorgänge in Hochpolymeren. **T. 139,** 175
Frankenburg, K., Advances in Catalysis. **B. 139,** 177
Franssen, H., Pulverwalzverfahren. **R. 139,** 188
Friedrichs, F., Glas. **B. 138,** 186
Frindt, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 123.

Ganguli, N. C., Papierchromatographie. **R. 138,** 191
Garton, G. u. a. s. J. Turkevich
Gäth, R., Schaumstoffe, Herstellg. auf Polyurethanbasis. **T. 139,** 176
Gehrmann, W. u. a. s. W. Lautsch
Geisdorf, G., Estrichgips, Hydratationsgeschwindigkt. **T. 138,** 110
Gent, A. N., Naturkautschukvulkanisate, Kristallisat. u. Spannungsrelaxat. **R. 138,** 127
Gerhart, K. R. u. D. O. Popovak, Sulfonierung m. Schwefeltrioxyd. **R. 139,** 180
Gerstner, F., Kupfer, Rückgewinng. aus Spinnabwässern. **R. 138,** 192
Ghosh, B. N., S. C. Rakshit u. D. K. Chattoraj, Zeta-Potential, geladene Silberjodid-Sole. **R. 138,** 187
Ghosh, S. s. S. N. Tewari
Giesekus, H., Die Viskosität verdünnter Lösungen von Fadenmolekeln. **O. 138,** 38
Glynn, E. P. s. C. O. Hebenstreit
Gnichtel, H. u. a. s. W. Lautsch
Goldbeck, von, O., Schutzüberzüge auf Metallen. **R. 139,** 188
Götte, A., Feinster Quarz. **T. 138,** 112
Graf, U. u. H. J. Henning, Streuungen von Meßreihen. **R. 139,** 181
Grassmann, W., H. Hörmann u. H. Endres, Peptide. **R. 138,** 62
Grignolo, A. s. A. Bairati
Grodde, K.-H., Ein Absolut-Rheometer vom Couette-Typ. **O. 139,** 91
— H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 95, 96
Grodzinski, P., Elastische und plastische Härte. **O. 139,** 11
—, P., H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 16, 17, 37
Gross, B., Relaxationsabsorption und Resonanzabsorption. **O. 138,** 65
Gross, P. R., Dotter-Lysisreaktion. **R. 139,** 187
Gruner, E., Plastizität, Theorie. **R. 138,** 62
Grüner, H. D. u. W. Ruske, Eiweißkörper. **R. 139,** 187
Grüss, H., Kunststoffe, Permeation. **R. 139,** 184
Guthmann, K. u. H. Blohm, Staubgehaltsermittlung, normfähige Meßgeräte. **T. 138,** 59
Gyani, B. P., Sorption. **R. 138,** 60

Haase, R., Diffusionskoeffizient und Sedimentationskoeffizient. **O. 138,** 105
Hahn, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8 Mai 1954. **D. 139,** 122
Halla, F. s. W. R. Ruston
Happe, W., Wasserstoffbrücke, Bedeutg. bei textilchem. Vorgängen. **R. 139,** 186
Harrington, W. F. u. H. K. Schachman, Ultrazentrifugieren v. Gemischen. **R. 138,** 63
Harris, J. I. u. C. A. Knight, Tabakmosaikvirus, Wirkung d. Carboxypeptidase. **R. 138,** 126
Harrison, T. B. u. a. s. W. K. Taft
Harte, W. H. u. a. s. G. A. Agoston
Hartmann, A., Abspaltg. v. Chlorwasserstoff a. Polyvinylchlorid b. erhöht. Temp. **O. 139,** 146
Hartmann-Fahnenbrock, M. u. W. Kling, Porzellanoberflächen, elektromikroskop. Untersuchg. **R. 139,** 181
Hasel, W., Kunststoffe, Hochfrequenzvorwärmung. **T. 139,** 176
Hayakawa, T. s. J. Naguchi
Hebenstreit, C. O. u. E. P. Glynn, Seifen, mechan. Eigenschaften. **R. 138,** 191
Hellmuth, H. u. a. s. W. Kellner
Helmcke, J. G., Kieselsäure. **R. 139,** 187
Helmes, E., Elektro-Viskosimeter. **O. 138,** 2
Henker, H. s. W. Heywang
Henning, H. J. s. U. Graf
Herrmann, E., Hydrargillit aus Natriumaluminatlösg. **R. 139,** 179
Heywang, W. u. H. Henker, Transistoren. **R. 138,** 187
Hiskey, C. F. u. a. s. I. Cohen
Höchtlen, A., Kunststoffverarbeitung, chem. Vorgänge. **T. 139,** 174
Hölder, E., Charakteristikentheorie des überkritischen stationären ebenen Fließens eines plastisch-elastischen Materials mit Verfestigung. **O. 138,** 19
Holzmüller, W., Amorphe Festkörper, therm. u. mech. Verhalten. **R. 139,** 180

Hopff, H., Polyamide. **B. 139,** 177
Hörmann, H. u. a. s. W. Grassmann
Horsley, R. A. s. J. Jack
Hottel, H. u. a. s. G. A. Agoston
Houben-Weyl, Organische Chemie. **B. 138,** 186
Hukki, R. T., Trommelmühlenleistung in Beziehung zur Drehgeschwindigkt. **R. 139,** 190
Hummel, G., Aufladungen, elektrostatische. **R. 138,** 187; **139,** 185
Humphreys, G. C. u. a. s. R. S. Orr
Husmann, W. u. a. s. H. G. Fendler
Hutchinson, E., Molekulargewichte, Eigenschft. v. Waschmittellösg. **R. 139,** 186
Hüttig, G. F. s. H. Sales

Ibing, R., Rauchströmung aus Schloten. **T. 138,** 58
Inouye, K., T. Uchibori u. T. Katsurai, Sedimentation, Beschleunigung. **O. 139,** 167

Jäckel, K., Bericht über die Kunststoff-Tg. 1954. **T. 139,** 175
Jacox, R. F., Humanserum, Fraktionierung. **R. 138,** 190
Jahn, B., Kieselsäure, Aufnahme durch Tiere u. Pflanzen. **T. 138,** 60
Jebsen-Marwedel, H., „Dynaktive"-Flüssigkeitspaare. Berichtigung: **138,** 128
Jerchel, D. u. R. Staab-Müller, Indol-3-Essigsäure. **R. 139,** 189
Johnson, R. A. u. J. D. O'Rourke, Niederschlagsbildung, Kinetik. **R. 138,** 124
Joly, M., Rhéologie superficielle. **O. 139,** 43
—, M. s. D. Bourgion

Karabines, J. V. und A. T. Ballun, Tallöl-Studien. **R. 138,** 188
Kästner, S. u. K. Altenburg, Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen. **O. 138,** 155
Katsurai, T. u. a. s. K. Inouye
Kellner, W., H. Hellmuth u. H. Martin, Aminosäuremengen, Nachweis geringster ——. **R. 138,** 191
Kelly, J. W., Metachromasie an Eiern. **R. 139,** 187
Kepp, R. K. u. K. F. Michel, Proteinlösungen, Wirkung v. Röntgenstrahlen. **R. 138,** 190
Kinzel, H., Phosphatpufferlösungen. **R. 138,** 192
Kircher, W., Feuerfeste Steine. **T. 138,** 110
Kirkwood, J. G. u. a. s. R. A. Brown
Kirschke, K., H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 100, 126, 127, 128, 129, 130
—, Schwaben, R. u. Umstätter, H., Strukturmechanik rheonomer Systeme XVIII. Zur rheodynamischen Theorie der Schmierung. **O. 139,** 125
Klein, W., PVC-Typen, emulgator- u. elektrolytfreie ——. **T. 139,** 176
Kleinert, T. N. u. J. Bauer, Formaldehyd in Zellulosematerialien. **R. 139,** 189
Kleinert, Th. u. a. s. E. Treiber
Klemm, W. A. u. a. s. G. A. Agoston
Kling, W. u. H. Mahl, Baumwolle u. Wolle, elektronenmikroskop. Untersuchg. **R. 139,** 186
—, s. M. Hartmann-Fahnenbrock
Klingholz, R., Harnstoffschaum. **T. 139,** 176
Klotz, I. M. u. W. C. LohMing, Proteine, Metalle als Bindungsvermittler. **R. 138,** 126
Klotz, I. M. u. W. C. LohMing, Pyridin-2-azo-p-dimethylanillin. **R. 138,** 189
Knight, C. A. s. J. I. Harris
Koch, C., Kristallstruktur hochmolekularsalzhaltiger Flüssigkeiten. **O. 138,** 81
Kohaut, A., Oberflächenprüfung. **R. 139,** 181
Kolkmeier, H., Ausblühungen. **T. 138,** 111
Konopicky, M., 4. Tg. „Steine u. Erden". **T. 138,** 112
Köppen, R., Wasserstoffperoxyd-Zerfall durch Gift. **W. K. 139,** 172
Kraege, H.-J. u. a. s. W. Lautsch
Kramer, B., Polyamide, Diffusionskoeffiziente in der Färberei. **R. 138,** 126
Krause, A. H., Mercaptane Polymerisation. **R. 138,** 128
Kroll, W., Fließerscheinungen an Haufwerken. **O. 138,** 1
Kronenberg, K. J., Dauermagnete. **R. 139,** 181
Krüger, F. s. K. E. Wohlfarth-Bottermann
Krüger, R. u. a. s. W. Lautsch
Kubát, J., Plastisches Fließen. **O. 139,** 60
—, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 65, 66
Kuhr, E., Polyesterharze, ungesättigt. **T. 139,** 175
Kurth, G. u. a. s. W. Lautsch
Kurtz, F. E., Chromatographische Trennungen, Entwurf. **R. 138,** 63

Landt, E., Entropiemethode z. Bestg. d. spezif. Oberfl. v. Pulvern. **W. K. 139,** 170
Laundrie, R. W. u. a. s. W. K. Taft
Lautsch, W., W. Broser, W. Bandel, W. Biedermann, W. Gehrmann, E. Schröder, H. Gnichtel, I. Zehmisch, G. Kurth, R. Krüger und H. J. Kraege, Fermentmodelle (1). **O. 138,** 129
Lees, H. u. a. s. A. J. G. Barnett
Legrand, C. u. a. s. N. Drisch
Lellep, O. G., Zement- u. Kalkbrennen. **R. 139,** 188
Licata, F. J., Fettsäuren in Metallseifen. **R. 139,** 188
Lode, W., Berechnung großer Formänderungen. Berichtigung: **139,** 189
—, Formänderungen, Tensoren. **O. 138,** 28
LohMing, W. C. s. I. M. Klotz
Low, B. W. u. F. M. Richards, Kristalldichte, die Verwendg. d. Gradientenröhre. **R. 138,** 63
Lüderitz, O. s. O. Westphal
Ludwig, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 17
Lyons, W. J. u. I. B. Prettyman, Reifencord, Untersuchung. **R. 139,** 185

Mahl, H. s. W. Kling
Manegold, E., Emulsionen. **B. 138,** 123
Mardles, E. W. J. s. E. B. Bielak
Mark, F. Hochpolymere, neue Methoden. **T. 139,** 175
Mark, H. F., Hochpolymere, neuartige. **T. 139,** 173
Martin, H. u. a. s. W. Kellner
Matouschek, F., Zement u. Klinker. **R. 138,** 63
McLaren, A. D., Zellulose, Haftfestigkeit v. Hochpolymeren. **R. 139,** 182
Meldau, R., SiO_2-Verbindungen. **T. 138,** 59
Melchior, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5. bis 8. Mai 1954, **D. 139,** 17, 37, 59
Merrill, E. W., Buna-N-Lösungen. **R. 138,** 192
Meyer, H. u. a. s. W. Feitknecht
Michel, K. F. s. R. K. Kepp
Michie, A. G. H., Polyesterfasern, Bedruckbarkeit. **R. 139,** 186
Milne, A. A., Rheodynamic Lubrication. **O. 139,** 96
Milne, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 100, 101, 127
Misra, J. s. A. N. Bose

Ioll, L. H., Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption. Ergänzung: **139,** 189
Ioll, W. L. H., Spezifische Oberfläche, Bestimmung. **W. S. 138,** 114, 189
Ioncrieff, R. W., Chemiefasern. **B. 139,** 178
Iontgomery, D. J. s. H. K. Woo
Iüller, A., Phenolharz-Kaltleime. **R. 139,** 183
— Polyesterharze, ungesättigte —, Herstellg. u. Verarbeitg. **T. 139,** 175
Iüller, F. H., Kaltverformung v. Kunststoffen. **T. 139,** 174
Iysels, K. J. u. a. s. G. A. Agoston

Nagai, S., Hefezellen. **R. 139,** 187
— Stomata von Commelina communis. **R. 139,** 187
Naguchi, J. u. T. Hayakawa, Proteinanaloga, Synthesemethode. **R. 138,** 187
Narayanamurti, D. u. J. S. Sodhi, Rheology of Adhesives. (Part II). **O. 138,** 68
Netter, H., Physikochemie, biologisch. **B. 139,** 178
Neumann, R., Kaoline. **R. 138,** 62
Neveling, K. s. R. Wintgen
Nitsche, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 122, 124
Nüdling, H. D., Porosität bei grobkeramischen Erzeugnissen. **T. 138,** 111

Ogston, A. G. u. E. F. Woods, Dextran, Sedimentation. **R. 139,** 183
Okuyama, H. s. S. Saito
O'Rourke, J. D. s. R. A. Johnson
Orr, R. S., L. C. Weiss, G. C. Humphreys u. a., Baumwoll-Fasern u. -Garne, Abbau. **R. 138,** 125
Orthmann, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 124
Osken, H., Naturschäume. **T. 139,** 176
Oster, G. u. a. s. I. Cohen
Overbeek, J. Th. s. P. L. de Bruyn

Pariente, C. s. P. Rohrer
Pawlowski, J., Hellmholtzsches Prinzip. **O. 138,** 6
— Maxwell-Flüssigkeit. **O. 138,** 20
— Ausgleichsvorgänge in der Maxwell-Flüssigkeit. Berichtigung: **139,** 189
Peterlin, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5. bis 8. Mai 1954. **D. 139,** 123
Pfeiffer, H. H., Protoplasmafäden, Relaxation der Doppelbrechung. **W. K. 138,** 107
Pfender, H. Freundlich-Gedächtniskongreß v. 5. bis 8. Mai 1954. **D. 139,** 16, 17, 37, 38
Pierce, R. R., Schutzanstriche. **R. 139,** 184
Piskur, M. M., Fette, Öle u. Seifen. **R. 138,** 64
van der Poel, C., Bitumina, elastisches Verhalten. **O. 139,** 101
— H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 57, 101, 115
Pomeroy, H. H. u. a. s. G. A. Agoston
Prettyman, I. B. s. W. J. Lyons
Popovak, D. O. s. K. R. Gerhart

Quinot, E., Quarzkristall, Reaktivität. **T. 138,** 59

Raeithel, H., Kunststoffe, Alterung. **R. 139,** 182
Rakshit, S. C. u. a. s. B. N. Ghosh
Rees, A. L. G., Aggregation i. kolloid. Syst., gerichtet. **R. 138,** 61
Reichmann, M. E., S. A. Rice, C. A. Thomas u. P. Doty, Deoxypentose-Nukleinsäure. **R. 138,** 189
Reitstötter, J., Biographie Herbert Freundlich. **O. 139,** 1
Reuther, F. W. s. H. Thies
Rice, S. A. u. a. s. M. E. Reichmann
Richards, F. M. s. B. W. Low
Rideal, E. s. J. T. Davies
Roba-Thilly, J. s. R. Defay
Robinson, P. L. s. R. E. Dodd
Rodet, P. u. a. s. N. Drisch
Rohrer, P. u. C. Pariente, Pulverregenerate. **R. 139,** 184
Rost, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 65, 127, 129
Runge, F., Kunststoffe, Einführung i. d. Chem. u. Technologie. **B. 139,** 178
Ruske, W. s. H. D. Grüner
Ruston, W. R. u. F. Halla, Sedimentvolumina, Schiefer. **O. 138,** 99
Rutkowski, W. u. St. Stolartz, Wolfram-Kupfer u. Wolfram-Silber, gesinterte Kontaktstoffe. **R. 139,** 188

Saito, S. u. H. Okuyama, Adsorpt. v. Kupfer auf Polyvinylalkohol. **O. 139,** 150
Sakurada, I., Fasern aus Polyvinylalkohol. **O. 139,** 155
Sales, H. und G. F. Hüttig, Zermahlungskinetik. **T. 138,** 113
Salmang, H., Gefüge v. geformten Steinen. **T. 138,** 112
Sanger, M. J. s. P. J. Earley
Sarx, H. F., D-D-Reaktionslacke. **R. 139,** 185
Schaerer, A., Verarbeitungsmethoden. **T. 139,** 176
Scheibling, G. s. C. Wippler
Scheifele, B., Metalle, Anstrichvorbereitg. **R. 139,** 185
Schimmel, G. s. E. Brüche
Schmidt, M., Freier Kalk. **T. 138,** 111
Schreck, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5. bis 8. Mai 1954. **D. 139,** 96
Schröder, E. u. a. s. W. Lautsch
Schumacher, G., Serum-Eiweiß-Analysen. **R. 139,** 189
Schuhmann, R. u. a. s. P. L. de Bruyn
Schulman, J. H. s. A. J. G. Allan
Schultze, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5. bis 8. Mai 1954. **D. 139,** 17, 74, 81, 95, 100, 101, 115, 122, 124, 126
Schultz-Grunow, F., Rheologie, Modelltheorie. **O. 138,** 167
Schulz, A. K., Kunststoffe. **O. 138,** 75
Schumann, C., Spezif. Oberfläche, Absolutmessg. **T. 138,** 110
Schurz, J., Seide, Lösg. **R. 138,** 61
— Viskose. **O. 138,** 149
Schwaben, R. u. a. s. K. Kirschke
Schwarzl, F., Viskoelastisches Deformationsverhalten. **O. 139,** 52
— H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 42, 57, 58, 59, 65, 66
Sears, J. R. u. a. s. E. J. Burcik
Seefeldt, H. s. G. Eisfeld
Shaw, W. H. R., Urease, Hemmung. **R. 138,** 189
Shumaker, J. B. u. a. s. R. A. Brown
Shing Sodhi, J. s. D. Narayanamurti
Singleterry, C. R. u. a. s. H. R. Baker
Sippel, A., Textilfasern. **R. 139,** 186
Smith, D. K. u. a. s. A. J. G. Barnett

Snyder A. D. u. a. s. W. K. Taft
Solomon, E. M. u. a. s. H. R. Baker
Spangenberg, K., Hochtemperaturmikroskop. **T. 138,** 112
Srivastava, A., Ultraschall in Gelen. **R. 139,** 182
Staab-Müller, R. s. D. Jerchel
Stastny, F., Polystyrolschaumstoffe. **T. 139,** 176
Stauss, K., Krumm gewordene Marmorplatten. **W. K. 139,** 175
Stefanović, Gj. u. J. Cirić, Alkyl- u. Alkenylbis-(2-oxyäthyl)-Ammoniumsalze. **R. 138,** 191
Stevenson, P. C. u. a. s. J. Turkevich
Stolartz, St. s. W. Rutkowski
zur Strassen, H., Zementkliniker, physikalische Chemie. **T. 138,** 111
Stuart, H. A. u. a. s. H. G. Fendler
Studer, H. u. a. s. W. Feitknecht
Suhr, H., Meßmethoden f. d. Kriechstromfestigkt. **T. 139,** 176

Taft, W. K., J. Duke u. A. D. Snyder, Polymer-Masterbatches. **T. 139,** 183
— R. W. Laundrie, T. B. Harrison u. J. Duke, Öle u. Polymere, Verträglichkt. **R. 138,** 192
Takada, H., Hefezellen, protoplasmat. Untersuchg. **R. 139,** 187
Tanford, Ch. u. J. Epstein, Insulin, physikal. Chemie. **R. 138,** 126
Tewari, S. N., Zinkoxyd, hydratisiert. **O. 138,** 89
— Paper Chromatography. **O. 138,** 178
— u. S. Ghosh, Chromoxyde, hydratisiert., Teil V. **O. 138,** 87
— — Aluminiumoxyd, hydratisiert. **O. 138,** 93
Textile Inst. u. d. Society of Dyer and Colorists, Textilien. **B. 138,** 187
Textile Research Inst.-Princeton, Fasern, elektrostatische. **R. 138,** 125
Thaer, A., Mineralien aus Stäuben, Löslichkeit. **T. 138,** 59
Thies, H. u. F. W. Reuther, Alkaloide auf Papierchromatogrammen. **R. 138,** 64
— — Papierchromatogramme. **R. 138,** 64
Thomas, C. A. u. a. s. M. E. Reichmann
Thomas, D. G. s. J. R. Dacey
Thomas, R. S. u. a. s. M. J. Dudgeon
Thompson, J. M. u. a. s. G. A. Agoston
Tillotson, A. u. a. s. E. J. Burcik
Toeldte, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5. bis 8. Mai 1954. **D. 139,** 122, 124
Tokar, K., Poröse Stoffe. **R. 138,** 124
Torre, C., Elastischzähe Stoffe, Maxwellscher Ansatz. **O. 138,** 11
Treiber, E., Th. Kleinert u. W. Wincor, Viskoselösungen, Zersetzung durch Schwefelsäure. **R. 138,** 125
Trillat, J. J. u. a. s. N. Drisch
Turkevich, J., G. Garton u. P. C. Stevenson, Gold, Farbe d. kolloiden —. **R. 138,** 125

Uchibori, T. u. a. s. K. Inouye
Umstätter, H., Viskosität und Molekulargewicht. **O. 139,** 120
— H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 38, 42, 43, 57, 59, 65, 66, 73, 74, 91, 95, 96, 100, 101, 115, 122, 123, 124, 126, 127, 130
— u. a. s. K. Kirschke

Vaughan, J. R. jr. u. J. A. Eichler, Modellpeptide. **R. 138,** 189
van der Vegt, H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 57, 65
Veis, A. u. J. Cohen, Kollagen, Methode zur Charakterisierung. **R. 138,** 189
Vergnolle, J., Elektrophorese v. Proteinen, Untersuchg. d. Leitfähigkeitsmessg. **R. 138,** 127
Vickerstaff, Th., Fasern, Färben v. hydrophoben —. **R. 138,** 188
Volland, H., Kunststoffteile. **T. 139,** 176

Waarden, van der, M., Emulsionen, Viskosität. **R. 139,** 182
Waeser, B., Agglomerieren und Brikettieren. **P. B. 138,** 183
Wagner, A., Papierchromatogramme, quantitative Auswertg. **R. 138,** 64
Weiß, L. C. u. a. s. R. S. Orr
Westphal, O. u. O. Lüderitz, Lipopolysaccharide. **R. 138,** 190
Weymann, H., Viskoses Fließen, Platzwechseltheorie. **O. 138,** 41
White, H. J., Textilforschung, radioaktive Markierung. **R. 138,** 188
Wilska, A., Anoptralkontrast. **R. 139,** 180
Wincor, W. u. a. s. E. Treiber
Winterberg, K. H., Viskositäts- u. Konsistenzmessung. **O. 139,** 66
— H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 73
Wintergerst, S., Kunststoffe, thermoplastisch, Fließverhalten. **T. 139,** 176
Wintgen, R. u. K. Neveling, Emulsionspolymerisation. **O. 138,** 142
Wippler, C. u. G. Scheibling, Lichtstreuungsmessungen. **R. 138,** 191
Wohlfahrt-Bottermann, K. E., Cytoplasma. **R. 139,** 187
— u. F. Krüger, Fasereiweiße, Affinitäten zwischen Strukturelementen. **R. 138,** 126
Wolf, K. L. u. R. Wolff, Sedimente, Verhalten gegen Temperaturänderungen. **W. K. 138,** 108
Wolff, R., Grenz- u. Oberflächenspannung. **W. K. 138,** 181
— s. K. L. Wolf
Woo, H. K. u. D. J. Montgomery, Spannungs-Dehnungstest. **R. 139,** 185
Woods, E. F. s. A. G. Ogston
Woodward, F. N. u. a. s. M. J. Dudgeon
Wuhrmann, E., Bluteiweißkörper des Menschen. **B. 138,** 123
Wuhrer, H., Kalkstein, physik.-chem. Reaktion. **T. 138,** 111

Yang, J. T. u. J. F. Foster, Viskosität u. opt. Drehung b. Rinderplasmaalbumin. **R. 138,** 64
Yuzuru, O., Mizellen-Konzentration, Lösg. koll. Elektrolyte. **R. 139,** 179

Zemisch, I. u. a. s. W. Lautsch
Zeidler, G. u. G. Eberle, Pigmentvolumen. **O. 139,** 115
— H. Freundlich-Gedächtnis-Kongreß, 5.—8. Mai 1954. **D. 139,** 73, 96, 115, 122
Zocher, H., Taktosole und Mesophasen. **O. 139,** 81

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 138 und 139 (1954)

O. = Originalarbeit, **W. K.** = Wissenschaftl. Kurzberichte, **W. T. S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P. B.** = Patentberichte, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**138** oder **139**) an, die zweite die Seitenzahl

Absolut-Rheometer, Couette-Typ, Grodde. **O. 139,** 91
Adhesives, Rheology, Narayanamurti u. J. S. Sodhi. **O. 138,** 68
Adsorption an Saran-Kohle, Dacey u. Thomas. **R. 138,** 189
Adsorption v. Kupfer auf Polyvinylalkohol, Saito u. Okuyama. **O. 139,** 150
Advances in Catalysis, Frankenburg. **B. 139,** 177
Agglomerieren u. Brikettieren, Waeser. **P. B. 138,** 183
Aggregation i. Koll. Syst., gerichtet, Rees. **R. 138,** 61
Alginatfasern, anorganische, Dudgeon, Thomas u. a. **R. 138,** 188
Alkaloide auf Papierchromatogrammen, Thies u. Reuther. **R. 138,** 64
Alkyl- u. Alkenyl-bis-(2-oxyäthyl)-Ammoniumsalze, Stefanović u. Cirič. **R. 138,** 191
Alkyl-Bensol-Sulfonate, Waschvermögen, Baumgartner. **R. 138,** 188
Aluminiumoxyd, hydratisiert, Tewari u. Ghosh. **O. 138,** 93
Aminosäuremengen, Nachweis geringster —, Kellner, Hellmuth u. a. **R. 138,** 191
Ammoniumsalze, Cohen, Hiskey u. a. **R. 139,** 179
Amorphe Festkörper, therm. u. mech. Verhalten, Holzmüller. **R. 139,** 180
Anoptralkontrast, Wilska. **R. 139,** 180
Anziehung gleicher Strukturelemente, gegenseitg., Beyersdorfer. **R. 138,** 62
Aufladungen, elektrostatisch, Hummel. **R. 138,** 187
Ausblühungen, Kolkmeier. **T. 138,** 111

Bakteriophage, Delbrück. **R. 138,** 190
Baumwolle und Wolle, elektronenmikroskop. Untersuchg., Kling u. Mahl. **R. 139,** 186
Baumwoll-Fasern u. -Garne, Abbau, Orr, Weiß, Humphreys u. a. **R. 138,** 125
Benzin, napalmverdickt, Agoston, Harte u. a. **R. 138,** 192
Biographie, Herbert Freundlich, Reitstötter. **O. 139,** 1
Bitumina, visko-elastisches Verhalten, van der Poel. **O. 139,** 101
Bluteiweißkörper d. Menschen, Wuhrmann. **B. 138,** 123
Buna-N-Lösungen, Merrill. **R. 138,** 192

Carbon, Blacks. **R. 138,** 128
Celloides et Gels, Duclaux. **B. 139,** 176
Chemiefasern, Moncrieff. **B. 139,** 178
Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid, Hartmann. **O. 139,** 146
Chromatographische Trennungen, Entwurf, Kurtz. **R. 138,** 63
Chromoxyd, hydratisiert, Tewari u. Ghosh. **O. 138,** 87
Cytoplasma, Wohlfahrt-Bottermann. **R. 139,** 187

Dauermagnete, Kronenberg. **R. 139,** 181
D-D-Reaktionslacke, Sarx. **R. 139,** 185
Deoxypentose-Nukleinsäure, Reichmann, Rice u. a. **R. 138,** 189
Dextran, Sedimentation, Ogson u. Woods. **R. 139,** 183
Dielektrizitätskonstante, Real- u. Imaginärteil, Eisenlohr. **W. K. 138,** 57
Diffusionskoeffizient u. Sedimentationskoeffizient, Haase. **O. 138,** 105
Dotter-Lysisreaktion, Groß. **R. 139,** 187

Eiweißkörper, Grüner u. Ruska. **R. 139,** 187
Elastische u. plastische Härte, Grodzinski. **O. 139,** 11
Elastisch-zähe Stoffe, Maxwellscher Ansatz, Torre. **O. 138,** 11
Elastomere, Earley u. Sanger. **R. 139,** 184
Elektronenmikroskopie, heutiger Stand, v. Borries. **T. 138,** 111
Elektrophorese v. Proteinen, Untersuchg. d. Leitfähigkeitsmessg., Vergnolle. **R. 138,** 127
Elektrophoresekonvektionsapparat, Brown, Shumaker u. a. **R. 138,** 63
Elektrostatische Aufladungen, Hummel. **R. 139,** 185
Elektro-Viskosimeter, Helmes. **O. 138,** 2
Emulsionen, Manegold. **B. 138,** 123
Emulsionen, Viskosität, van der Waarden. **R. 139,** 182
Emulsionspolymerisation, Wintgen und Neveling. **O. 138,** 142
Entropiemethode, Bestg. spez. Oberfl. v. Pulvern, Landt. **W. K. 139,** 170
Estrichgips, Hydratationsgeschwindigkt., Geisdorf. **T. 138,** 110
Experimentelle anorganische Chemie. Dodd u. Robinson. **B. 139,** 177

Fadenmolekel, Viskosität verdünnter Lösung, Giesekus. **O. 138,** 38
Fadenmoleküle, Temperaturabhängigkt., Fendler, Husmann u. a. **R. 139,** 179
Färben v. hydrophoben Fasern, Vickerstaff. **R. 138,** 188
Fasern, elektrostatische, Textile Research Inst.-Princeton. **R. 138,** 125
— Färben v. hydrophoben —, Vickerstaff. **R. 138,** 188
— tierisch, Burte. **R. 138,** 61
— Clayton. **R. 139,** 185
— aus Polyvinylalkohol, Sakurada. **O. 139,** 155

Fasereiweiße, Affinitäten zwischen Strukturelementen, Wohlfarth-Bottermann und Krüger. **R. 138,** 126
Fermentmodelle, Lautsch, Broser u. a. **O. 138,** 129
Fette, Öle u. Seifen, Piskur. **R. 138,** 64
Fettsäuren, quantitative Bestimmg., Barnett, Less u. a. **R. 138,** 64
— in Metallseifen, Licata. **R. 139,** 188
Feuerfeste Steine, Kircher. **T. 138,** 110
Fließen eines plastisch-elastischen Materials mit Verfestigung, Charakteristikentheorie d. stationär. ebenen —, Hölder. **O. 138,** 19
Fließerscheinungen an Haufwerken, Kroll. **O. 138,** 1
Fließgleichgewicht d. Organismus, Bertalanffy. **O. 139,** 86
Flotation, de Bruyn, Overbeek u. a. **R. 138,** 61
Formaldehyd in Zellulosematerialien, Kleinert u. Bauer. **R. 139,** 189
Formänderungen, Lode. **O. 138,** 28
Freier Kalk, Schmidt. **T. 138,** 111

Geladene Filme, Eindringen v. Ionen. Davies u. Rideal. **R. 138,** 125
Gelatine-Gummiarabikum-Wasser, Bourgion u. Joly. **R. 139,** 182
Gefüge v. geformten Steinen, Salmang. **T. 138,** 112
Glas, Friedrichs. **B. 138,** 186
Glycerinacetat-Fette, Baur. **R. 138,** 128
Gold, Farbe d. Kolloiden —, Turkevich, Garton u. a. **R. 138,** 125
Grenz- u. Oberflächenspannung, Wolff. **W. K. 138,** 181

Harnstoffschaum, Klingholz. **T. 139,** 176
Hefezellen, Nagai. **R. 139,** 187
— protoplasmatol. Untersuchg., Takada. **R. 139,** 187
Helmholtzsches Prinzip, Pawlowski. **O. 138,** 6
Hochpolymere, neuartige, Mark. **T. 139,** 173
— neue Methoden, Mark. **T. 139,** 175
— Permeationsvorgänge, Frank. **T. 139,** 175
Hochtemperaturmikroskop, Spangenberg. **T. 138,** 112
Humanserum, Fraktionierung, Jacox. **R. 138,** 190
Hydrargillit aus Natriumaluminatlösg., Herrmann. **R. 139,** 179

Indol-3-Essigsäure, Jerchel und Staab-Müller. **R. 139,** 189
Insulin, physikal. Chemie, Tanford und Epstein, **R. 138,** 126
Interferenz-Mikrospektroskopie, Barer. **R. 139,** 180
Isonikotinsäurehydrazit, Paraaminosalicylsäure. Eisfeld u. Seefeld. **R. 138,** 192

Kalkstein, physik.-chem. Reaktion. Wuhrer. **T. 138,** 111
Kaltverformung v. Kunststoffen, Müller. **T. 139,** 174
Kaoline, Neumann. **R. 138,** 62
Kautschuk, Dispergierung v. Füllstoffen, Ecker. **R. 139,** 183
— Gasdurchlässigkt., Barbier. **R. 139,** 183
Kettenmoleküle, Abbau. Kästner u. Altenburg. **O. 138,** 155
Kieselsäure, Helmcke. **R. 139,** 187
— Aufnahme durch Tiere u. Pflanzen, Jahn. **T. 138,** 60
Kollagen, Methode zur Charakterisierung, Veis u. Cohen. **R. 138,** 189
— Strukturvorschlag, Crick. **R. 139,** 187
Korngestalt u. Korngröße. Bedeutg. f. d. Pulvermetallurgie, Benesovsky. **T. 138,** 59
Kornkennlinie d. Flugasche, Braukmann, **T. 138,** 59
Kriechstromfestigkeit, Meßmethod., Suhr. **T. 139,** 176
Kristalldichte, die Verwendg. d. Gradientenröhre, Low u. Richards. **R. 138,** 63
Kristallstrukturen, hochmolekularsalzhaltige Flüssigkeiten, Koch. **O. 138,** 81
Kupfer, Rückgewinng. aus Spinnabwässern, Gerstner. **R. 138,** 192
Kunststoffe, Schulz. **O. 138,** 75
— Alterung, Raeithel. **R. 139,** 182
— Einführg. i. d. Chemie u. Technologie, Runge. **B. 139,** 178
— Hochfrequenzvorwärmg., Hasel. **T. 139,** 176
— Permeation, Grüß. **R. 139,** 184
— thermoplastische, Escales. **T. 139,** 176
— — Fließverh., Wintergerst. **T. 139,** 176
Kunststoffteile, Volland. **T. 139,** 176
Kunststoffverarbeitung, chem. Vorg., Höchtlen. **T. 139,** 174

Lichtstreuungsmessungen, Wippler u. Scheibling. **R. 138,** 191
Lipopolysaccharide, Westphal u. Lüderitz. **R. 138,** 190

Makromoleküle in Grenzflächen, Davies. **R. 138,** 125
Marmorplatten, Krumm gewordene —, Stauß. **W. K. 139,** 175
Maxwell-Flüssigkeit, Pawlowski. **O. 138,** 20
Mehrstoffsysteme, Aufbau, Dietzel. **T. 138,** 111
Mercaptane Polymerisation, Krause. **R. 138,** 128
Meßmethoden f. d. Kriechstromfestigkeit, Suhr. **T. 139,** 176
Meßreihen, Streuungen, Graf u. Henning. **R. 139,** 181
Meßtechn. Erfassg. kl. Schwebstoffteilchen, Deuser. **R. 139,** 189
Metachromasie an Eiern, Kelly. **R. 139,** 187
Metalle, Anstrichvorbereitg., Scheifele. **R. 139,** 185
Mineralien aus Stäuben, Löslichkeit, Thaer. **T. 138,** 59
Mizellen-Konzentration, Lösg. koll. Elektrolyte, Yuzuru. **R. 139,** 179
Modellpeptide, Vaughan u. Eichler. **R. 138,** 189
Molekulargewichte, Eigenschaft. v. Waschmittellösg., Hutschinson. **R. 139,** 186
Molekulartheorie, Eisenschitz. **O. 139,** 38
Mono-Kieselsäure, Polymerisation, Alexander. **R. 138,** 125
Montmorillonitsuspensionen, Buzágh. **O. 139,** 74

Natrium, Wasser-propionsaures — u. Wasserbuttersaures — m. versch. Alkoholen, Bose u. Misra. **O. 139,** 163

Natriummyristat-Lösg., Oberflächenplastizität, Burcik, Sears u. a. **R. 139,** 186
Naturkautschukvulkanisate, Kristallisat. u. Spannungsrelaxat, Gent. **R. 138,** 127
Naturschäume, Osken. **T. 139,** 176
Nickelhydroxyd, koll., Bedert. **O. 139,** 133
—, Feitknecht, Studer u. a. **O. 139,** 131
Niederschlagsbildung, Kinetik, Johnson u. O'Rourke. **R. 138,** 124

Oberflächen, Bielack u. Mardles. **R. 139,** 181
Oberflächenplastizität, Burcik, Sears u. a. **R. 139,** 186
Oberflächenprüfung mit dem Interferenzmikroskop, Kohaut. **R. 139,** 181
Oberflächenspannung, Bose u. Misra. **O. 139,** 165
Oberflächenspannung, Zeitabhängigkeit, Defay u. Roba-Thilly. **R. 138,** 124
Öle u. Polymere, Verträglichkt. Taft, Laundrie u. a. **R. 138,** 192
Organische Chemie, Houben-Weyl. **B. 138,** 186

Paper Chromatographie, Tewari. **O. 138,** 178
Papierchromatogramme, Thies u. Reuther. **R. 138,** 64
—, quantitative Auswertg. Wagner. **R. 138,** 64
Papierchromatographie, Bode. **R. 138,** 64
—, Ganguli. **R. 138,** 191
Paraaminosalicylsäure, Isonikotinsäurehydrazit, Eisfeld u. Seefeldt. **R. 138,** 192
Peptide, Grassmann, Hörmann u. a. **R. 138,** 62
Peptide, Ultrarotspektrographie bei der Synthese, Chouteau. **R. 138,** 123
Permeationsvorgänge in Hochpolymeren, Frank. **T. 139,** 175
Phenolharz-Kaltleime, Müller. **R. 139,** 183
Phenol-Verbindungen, Oberflächenfilme, Allan u. Schulman. **R. 138,** 124
Phosphatpufferlösungen, Kinzel. **R. 138,** 192
Physikochemie, biolog., Netter. **B. 139,** 178
Pigmentvolumen, Fließfähigkeit, Zeidler u. Eberle. **O. 139,** 115
Plastisches Fließen, Kubát. **O. 139,** 60
Plastizität, Theorie, Gruner. **R. 138,** 62
Polyamide, Diffusionskoeffiziente in der Färberei, Kramer. **R. 138,** 126
— Hopff. **B. 139,** 177
Polyesterfasern, Bedruckbarkeit, Michie. **R. 139,** 186
Polyesterharze, Schichtstoffe, Bock. **T. 139,** 175
— ungesättigt, Kuhr. **T. 139,** 175
— ungesättigte —, Herstellg. u. Verarbeitg., Müller. **T. 139,** 175
Polymer-Masterbatches, Taft, Ducke u. a. **R. 139,** 183
Polystyrolschaumstoffe, Stastny. **T. 139,** 176
Polyvinylalkohol, Adsorpt. v. Kupfer auf —, Saito u. Okuyama. **O. 139,** 150
— Fasern aus —, Sakurada. **O. 139,** 155
Polyvinylchlorid, Abspaltg. von Chlorwasserstoff aus —, Hartmann. **O. 139,** 146
Poröse Stoffe, Tokar. **R. 138,** 124
Porosität bei grobkeramischen Erzeugnissen, Nüdling. **T. 138,** 111
Porzellanoberflächen, elektromikroskop. Untersuchg., Hartmann-Fahnenbrock und Kling. **R. 139,** 181
Proteine, Metalle als Bindungsvermittler, Klotz u. Loh Ming. **R. 138,** 126
Proteinanaloga, Synthesemethode, Naguchi u. Hayakawa. **R. 138,** 187
Proteinlösungen, Wirkung von Röntgenstrahlen, Kepp u. Michel. **R. 138,** 190
Protoplasmafäden, Relaxation der Doppelbrechung, Pfeiffer. **W. K. 138,** 107
Pulver, Entropiemethode z. Bestg. d. spez. Oberfl. v. —, Landt. **W. K. 139,** 170
Pulvermetallurgie, Benesovsky. **R. 139,** 188
— Korngröße u. Korngestalt, Benesovsky. **T. 138,** 59
Pulverregenerate, Rohrer u. Pariente. **R. 139,** 184
Pulverwalzverfahren, Franssen. **R. 139,** 188
PVC-Schaum, Bedeutg. u. Entwicklungsmöglichkeit, Baschant. **T. 139,** 176
PVC-Typen, emulgator- u. elektrolytfreie —, Klein. **T. 139,** 176
Pyridin-2-azo-p-dimethylanillin, Klotz u. Loh-Ming. **R. 138,** 189

Quarz, feinster, Götte. **T. 138,** 112
Quarzkristall, Reaktivität, Quinot. **T. 138,** 59

Rauchströmung aus Schloten, Ibing. **T. 138,** 58
Real- u. Imaginärteil d. kompl. Dielektrizitätskonstanten, Eisenlohr. **W. K. 138,** 57
Reifencord, Untersuchg., Lyons u. Prettyman. **R. 139,** 185
Relaxationsabsorption u. Resonanzabsorption, Gross. **O. 138,** 65
Rheodynamic Lubrication, Milne. **O. 139,** 96
Rheologie, Modelltheorie, Schultz-Grunow. **O. 138,** 167
Rhéologie superficielle, Joly. **O. 139,** 43
Rinder-Linsenkapsel, Bairati u. Grignolo. **R. 139,** 187
Ritzen v. Glas, Brüche u. Schimmel. **R. 139,** 181

Schaumstoffe, Herstellg. auf Polyurethanbasis, Gäth. **T. 139,** 176
Schichtstoffe m. ungesättigt. Polyesterharzen, Bock. **T. 139,** 175
Schiefer, Sedimentationsvolumina, Ruston und Halla. **O. 138,** 99
Schutzanstriche, Pierce. **R. 139,** 184
Schutzüberzüge auf Metallen, Goldbeck. **R. 139,** 188
Schwefeltrioxyd, Sulfonierung, Gerhart u. Popovak. **R. 139,** 180
Sedimentation, Beschleunigung, Inouye, Uchibori u. a. **O. 139,** 167
Sedimente, Verhalten gegen Temperaturänderungen, Wolf, K. L. u. R. Wolff. **W. K. 138,** 108
Seide, Lösg. Schurz. **R. 138,** 61
Seifen, mechan. Eigenschaften, Hebenstreit u. Glynn. **R. 138,** 191
Serum-Eiweiß-Analysen, Schumacher. **R. 139,** 189
Silikatforschung, Beispiele aus d. Max-Planck-Institut, Dietzel. **T. 138,** 111
Sinterwerkstoffe, Benesovski. **R. 139,** 188

SiO_2-Verbindungen, Meldau. **T. 138,** 59
Sorption, Gyani. **R. 138,** 60
Spannungs-Dehnungstest, Woo u. Montgomery. **R. 139,** 185
Spannungsoptik, rheologische Probleme, Feucht. **O. 139,** 17
Spezif. Oberfläche, Absolutmessg., Schumann. **T. 138,** 110
— —Bestimmung, Moll. **W. S. 138,** 114
Stärkehydrolyse, Carroll u. van Dyk. **R. 138,** 127
Staubgehaltsermittlung, normfähige Meßgeräte, Guthmann u. Blohm. **T. 138,** 59
Stomata von Commelina communis, Nagai. **R. 139,** 187
Streuungen v. Meßreihen, Graf u. Henning. **R. 139,** 181
Strukturmechanik rheologischer Systeme, Kirschke, Schwaben u. a. **O. 139,** 125
Staubverteilg. aus Schloten, Diem. **T. 138,** 58
Sulfonate, Korrosionsverhütende Eigenschaften, Baker, Singleterry u. a. **R. 138,** 191
Sulfonierung m. Schwefeltrioxyd, Gerhart u. Popovak. **R. 139,** 180

Tabakmosaikvirus, Wirkung d. Carboxypeptidase, Harris u. Knight. **R. 138,** 126
Tagungsbericht: Staubtagg. v. 22. u. 23. 4. 1954 v. Eichhorn. **T. 138,** 58
— Steine u. Erden, v. Eichhorn. **T. 138,** 109
— Kunststoff-tg. 1954, Jäckel. **T. 139,** 175
Taktosole u. Mesophasen, Zocher. **O. 139,** 81
Tallöl-Studien, Karabines u. Ballun. **R. 138,** 188
Textilien, Textile Inst. u. d. Society of Dyer and Colorists. **B. 138,** 187
Textilfasern, Sippel. **R. 139,** 186
Textilforschung, radioaktive Markierg. White. **R. 138,** 188
Transistoren, Heywang u. Henker. **R. 138,** 187
Trommelmühlenleistung in Beziehung zur Drehgeschwindigkeit, Hukki. **R. 139,** 189

Ultraschall in Gelen, Srivastava. **R. 139,** 182
Ultrazentrifugieren v. Gemischen, Harrington u. Schachman. **R. 138,** 63
Urease, Hemmung, Shaw. **R. 138,** 189

Verarbeitungsmethoden, Schaerer. **T. 139,** 176
Verdünnungsreihen, automatisch-kontinuierlich., Breitner. **O. 138,** 95
Viskoelastisches Deformationsverhalten, Schwarzl. **O. 139,** 52
Viskose, Schurz. **O. 138,** 149
—, Filme, Drisch, Rodet, u. a. **R. 138,** 188
Viskoses Fließen, Platzwechseltheorie, Weymann. **O. 138,** 41
Viskoselösungen, Zersetzung durch Schwefelsäure, Treiber, Kleinert u. a. **R. 138,** 125
Viskosität, Bose u. Misra. **O. 139,** 163
Viskosität u. opt. Drehung b. Rinderplasmaalbumin, Yang u. Foster. **R. 138,** 64
Viskosität u. Molekulargewicht, Umstätter. **O. 139,** 120
Viskositäts- u. Konsistenzmessung, Winterberg. **O. 139,** 66

Waschmittellösg., Eigenschaften, Hutschinson. **R. 139,** 186
Wasserempfindliches Pulver, Korngrößenanalyse, Blumhof. **T. 138,** 111
Wasserstoffbrücke, Bedeutg. bei textilchem. Vorgängen, Happe. **R. 139,** 186
Wasserstoffperoxyd-Zerfall durch Gifte, Köppen. **W. K. 139,** 172
Wolfram-Kupfer u. Wolfram-Silber, gesinterte Kontaktstoffe, Rutkowski u. Stolartz. **R. 139,** 188

Zellulose, Haftfestigkt. v. Hochpolymeren, McLaren. **R. 139,** 182
Zellulose, resegneriert, Berry. **R. 138,** 61
Zellulosefasern, Dolmetsch. **R. 138,** 188
Zellulosematerialien, Kleinert u. Bauer. **R. 139,** 189
Zement- u. Kalkbrennen, Lellep. **R. 139,** 188
Zement u. Klinker, Matouschek. **R. 138,** 63
Zementklinker, phys. Chemie, Zur Strassen. **T. 138,** 111
Zermahlungskinetik, Sales u. Hüttig. **T. 138,** 113
Zeta-Potential, geladene Silberjodid-Sole. Ghosh, Rakshit u. a. **R. 138,** 187
Zinkoxyd, hydratisiert, Tewari. **O. 138,** 89

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Str. 7 — Geschäftsstelle: Dr. H. J. O. Breitner, Leverkusen, Carl-Rumpff-Str. 1

Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e.V., Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473.

Neue Folge Nr. 17 *Dezember 1954*

Prof. Dr. Martin H. Fischer

in Cincinatti (Ohio) USA, feierte am 10. November 1954 seinen 75. Geburtstag. Auch an dieser Stelle dankt die Kolloid-Gesellschaft ihrem großherzigen Freunde für seine menschlichen, wissenschaftlichen und materiellen Taten und wünscht ihm noch viele Jahre ungetrübten Lebensgenusses.

Ehrungen

Prof. Dr. H. Brockmann-Göttingen, wurde von der GDCh die Emil-Fischer-Medaille verliehen.

Prof. Dr. F. von Bruchhausen-Braunschweig, erhielt die erste von der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft gestiftete Sertürner-Medaille in Gold.

Prof. Dr. Dr. h. c. G. Domagk-Elberfeld, wurde in Madrid das Großkreuz des Spanischen Ordens für Verdienste in der Gesundheitspflege verliehen.

Prof. Dr. Dr. h. c. H. J. Emeléus-Cambridge, erhielt den Alfred-Stock-Gedächtnispreis der GDCh.

Prof. Dr. E. Fermi-Chicago, wurde von Dr. K. Wolf, Ludwigshafen, die Max-Planck-Medaille überreicht.

Prof. Dr. M. Pflücke-Berlin, wurde durch die Gmelin-Beilstein-Denkmünze der GDCh geehrt.

Dr. R. Ramsauer wurde der Industriepreis für technisch-wissenschaftliche Arbeiten von der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft verliehen.

Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. Dr. h. c. H. Staudinger-Freiburg/Br., wurde die silberne Medaille der Stadt Paris überreicht sowie von der Universität Turin die Würde des Dr. chem. h. c. verliehen.

Prof. Dr. K. Thomas-Göttingen, erhielt den Dr. h. c. der Universität Göttingen und wurde zum Ehrenmitglied der Biochemischen Gesellschaft von Japan ernannt.

Ernennungen, Berufungen usw.

Prof. Dr. H. Druckrey-Freiburg/Br., wurde zum Präsidenten der Intern. Kommission für Krebsforschung auf vier Jahre gewählt.

Dr.-Ing. H. Herfeld-Freiberg/Sa., erhielt einen Lehrauftrag für das Gebiet der Chemie u. Technol. der Lederherst. an der Universität Leipzig.

Prof. Dr. Wi. Kast-Krefeld, erhielt einen Lehrauftrag über „Physik der makromolekularen Stoffe“ unter Ernennung zum Honorarprof. der Universität Köln.

Prof. Dr. E. Lange-Erlangen, wurde zum Vizepräsidenten des Intern. Komitees für elektrochem. Thermodynamik und Kinetik gewählt.

Prof. Dr. K. Mothes-Halle/S.-Gatersleben, wurde vom Senat zum Präsidenten der Deutschen Akademie der Naturforscher (Leopoldina) gewählt.

Dr.-Ing. R. Nast-München, Privatdozent für anorgan. Chemie an der TH, hat den Ruf auf das planm. Extraordinariat für anorgan. und analyt. Chemie an der Universität Heidelberg angenommen.

Privatdozent Dr. Hans Werner-Hamburg, wurde zum apl. Prof. für Lebensmittelchemie und -hygiene ernannt.

Prof. Dr. E. Wicke übernimmt als Nachfolger von P. Harteck das Ordinariat für physikalische Chemie an der Universität Hamburg.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Geburtstage

Prof. Dr. H. P. Kaufmann-Münster/W., beging am 20. 10. 1954 seinen 65. Geburtstag.

Prof. Dr. M. von Laue-Berlin-Dahlem, vollendete am 9. 10. 1954 sein 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter-München, Gründungsmitglied der Kolloid-Ges. und langjähriger Herausgeber des Patentteiles der Kolloid-Zeitschrift, beging am 2. 12. 1954 seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. F. Sauerwald-Halle-Wittenberg, feierte am 11. 6. 1954 seinen 60. Geburtstag.

Verstorben

Prof. Dr. E. Fermi-Chicago, im Alter von 54 Jahren.

Prof. Dr. Ed. Hertel-Bonn/Rh., früher Danzig, am 27. 8. 1954 im Alter von 55 Jahren.

Dr. Dr.-Ing. E. h. W. F. Kalle-Wiesbaden-Biebrich, am 7. 9. 1954 im 84. Lebensjahr.

Dr. Wilhelm Moschel-Leverkusen, am 3. 11. 1954 im Alter von 58 Jahren.

Termine

21.—22. 3. 55 Arbeitsgemeinschaft der techn.-wiss. Bibliotheken,
Ort: Köln und Leverkusen.

28.—31. 3. 55 Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie,
Ort: Münster/W.

29. 3.—7. 4. 55 American Chemical Society
(127th Meeting),
Ort: Cincinnati.

5.— 7. 5. 55 Verein der Textilchemiker und Coloristen (Hauptversammlung),
Ort: Baden-Baden.

12.—14. 5. 55 Verein Deutscher Emailfachleute,
Ort: Goslar.

14.—21. 5. 55 Kongreß der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen,
Ort: Frankfurt/M. Auskunft: Dechema, Frankfurt/M., W 13.

14.—22. 5. 55 Dechema (Achema XI).
Ort: Frankfurt/M.

19.—22. 5. 55 Deutsche Bunsen-Gesellschaft
(54. Hauptversammlung),
Ort: Goslar.

25.—27. 5. 55 Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern,
Ort: Kassel.

31. 5.—4. 6. 55 Gesellschaft für angewandte Mathematik und Mechanik,
Ort: Berlin.

13.—17. 6. 55 Annual Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy.
Ort: Columbus/Ohio/USA,
Auskunft: Ohio State University.

25. 6.—10. 7. 55 2 ème Exposition Textile Internationale, Section Chimie,
Ort: Brüssel.

12.—17. 7. 55 Mikrochemie-Tagung Wien 1955.

20.—28. 7. 55 18. Konferenz der Intern. Union für reine und angewandte Chemie,
Ort: Zürich.

21.—27. 7. 55 14. Intern. Kongreß für reine und angew. organische Chemie,
Ort: Zürich.
Auskunft: Generalsekretär des 14. Intern. Kongresses für reine u. angew. Chemie, Zürich 1, Schweiz.

1.— 6. 8. 55 3rd Intern. Congress of Biochemistry,
Ort: Brüssel.

10.—18. 9. 55 II. Fachmesse und Leistungsschau der Deutschen Kunststoff-Industrie,
Ort: Düsseldorf.

11.—16. 9. 55 American Chemical Society
(128th Meeting),
Ort: Minneapolis.

Sept. 1955 Gesellschaft Deutscher Chemiker
(Hauptversammlung),
Ort: München.

Neue Mitglieder

Dr. Ir. G. J. van der Bie-Director of the Foundation Indonesian Rubber Research Institute, Bogor, Indonesia.

Dipl.-Chem. Gerhard Kamm-Marburg/Lahn, Chem. Inst. d. Universität.

Neue Anschriften

Dr. Willy Becher-Bendestorf 121 über Buchholtz, Krs. Harburg.

Prof. Dr. A. Simon-Dresden A 19, Stübelallee 57.

Unbekannt verzogen

Prof. Dr. K. M. Wagner-Mannheim, Industriestraße 39.

Für den Inhalt verantwortlich: Dr. H. J. O. Breitner, Leverkusen, Carl-Rumpff-Str. 1

Kurz vor dem Abschluß!

FORTSCHRITTE DER SEROLOGIE

2. vollkommen umgearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage

Von Prof. Dr. HANS SCHMIDT
Leiter des Instituts für experimentelle Therapie „Emil von Behring" Marburg/Lahn.

Etwa XXIV, 1000 Seiten mit 70 Abbildungen. 1955. Ganzleinen ca. DM 120,—
Der Subskriptionspreis von DM 6,— pro Lieferung (= 64 Seiten) erlischt mit dem Erscheinen der letzten Lieferung. Bisher liegen 15 Lieferungen vor. Lieferung 16 enthält den Textschluß, Lieferung 17 Titelei und Register.

AUS DEM INHALT:

I. ANTIGENE

Allgemeines über Antigene und Spezifität — Allgemeines über Eiweiß — Die Spezifität des Eiweißes — Chemisch verändertes Eiweiß — Die künstlich zusammengesetzten Antigene — Kohlehydrat-Eiweiss-Verbindungen — Serologische Versuche mit chemisch materiellen Antigenen — Reaktionen mit einfachen Substanzen bekannter chemischer Konstitution — Reichweite der Spezifität — Mikrobielle Antigene — Bakterielle Toxine und tierische Gifte — Heterogenetische Antigene und Antikörper — Virus — Phagen.

II. DER ANTIKÖRPER

Natur der Antikörper als Serumglobuline — Ultrazentrifuge und Elektrophorese — Ultrazentrifugierung von Proteinen — Serumstruktur auf Grund der Elektrophorese — Serum-Eiweiß-Fraktionen — Plasmafraktionierung — Reinigung der Antikörper.

III. DIE ANTIGEN-ANTIKÖRPER-BINDUNG

IV. DIE BILDUNG DES ANTIKÖRPERS

Biologisches — Ort — Geschwindigkeit — Ausscheidung — Beeinflussung — Theorien der Antikörperbildung — Künstliche in vitro-Herstellung von Antikörpern aus dem Antigen.

V. DIE MITTELBAREN UND SEKUNDÄREN FOLGEERSCHEINUNGEN DER ANTIGEN-ANTIKÖRPER-REAKTION

Hämolyse — Komplement — Komplement-Bindungs-Reaktion

VI. BESONDERE SEROLOGISCHE REAKTIONEN

Hämagglutination — Konglutination — Zytotoxische Antikörper — Bakterizidie und Phagozytose — Liquor — Tumoren

VII. ANHANG

Die Ionenstärke — Ergänzungen

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

D IN STACKS

THE FARADAY SOCIETY

A GENERAL DISCUSSION
on MICROWAVE AND RADIO FREQUENCY SPECTROSCOPY

will be held from

April 4—6, 1955, at The University, Cambridge.

The Discussion will be divided into four main sections:

I. Microwaves.
II. Nuclear magnetic resonance.
III. Paramagnetic resonance.
IV. Quadrupole spectroscopy.

Full particulars regarding application for accommodation and preprints will be issued in due course. The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

A GENERAL DISCUSSION
on THE PHYSICAL CHEMISTRY OF ENZYMES

will be held from

August 10—12, 1955, at The University, Oxford.

The Discussion, which is being arranged by the Colloid and Biophysics Committee of The Faraday Society, will be divided into two main topics:

I. Kinetics and mechanisms.
II. Characterisation and physical properties.

Full particulars regarding application for accommodation and preprints will be issued in due course. The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square London, W. C. 1.

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 61)

Von Dr. Fritz Heepe
Wissenschaftlicher Assistent
der Univ. Kinderklinik Göttingen

XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953
Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—

Der Monographie kommt in vieler Beziehung ein besonderes Interesse zu. Sie stellt geradezu eine minutiöse zusammenfassende Darstellung der gesamten Literatur auf dem fast unübersehbaren Gebiet der unspezifischen Bluteiweissreaktionen dar und bildet damit heute ... eine begrüssenswerte Neuerscheinung.

Klinische Wochenschrift

Das Buch verdient durch seine Vollständigkeit und die Gewissenhaftigkeit der kritischen Sichtung einen grossen Leserkreis.

Deutsche medizinische Wochenschrift

Aus all diesen Gründen kann das Buch für alle einschlägigen wissenschaftlichen Institute auf das beste empfohlen werden. Auch der praktische Arzt wird es mit dem Vorteil benützen ... die technische Assistentin wird es als Nachschlagwerk begrüssen.

Röntgen- und Laboratoriumspraxis

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt

Überseemärkte-Überwachung

Seit vielen Jahren in Südamerika ansässiger Dr. med. und Dr. rer. nat., Universitätsprofessor für Kolloidlehre, Gründer und Leiter einer lokal bedeutenden chemisch-pharmazeutischen Fabrik, der deutsch, englisch, französisch und spanisch fließend beherrscht, völlig über seine Zeit verfügt und weitgehendste Bewegungsfreiheit hat, bietet sich chemischen und chemisch-pharmazeutischen Unternehmungen zur Pro- und Inspektion amerikanischer Märkte an. An eingehenderen Auskünften Interessierte werden gebeten, sich an den Verlag der Kolloid-Zeitschrift zu wenden, der zur Vermittlung zur Verfügung steht.